

SÉRIE A, N° 358.

N° D'ORDRE

1024.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Eugène CHARABOT,

Professeur à l'Institut commercial.

1^{re} THÈSE. — GENÈSE DES COMPOSÉS TERPÉNIQUES DANS
LES VÉGÉTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 juin 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*

DUCLAUX,

HALLER,

Examineurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

SÉRIE A, N° 358.
N° D'ORDRE
1024.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Eugène CHARABOT,
Professeur à l'Institut commercial.

- 1^{re} THÈSE. — GENÈSE DES COMPOSÉS TERPÉNIQUES DANS
LES VÉGÉTAUX.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 juin 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*

DUCLAUX, {
HALLER, { *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeur honoraire..	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathéma- tique et Calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
Professeurs.....	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS	Géologie.
	GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
	RIBAN	Chimie analytique.
	RAFFY.....	Analyse et Mécán.
Professeurs adjoints..	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	HAUG.....	Géologie.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A LA MÉMOIRE

DE MON BIEN REGRETTÉ MAITRE

CHARLES FRIEDEL.

A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR A. HALLER,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueux attachement.

EUG. CHARABOT.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

GENÈSE DES COMPOSÉS TERPÉNIQUES

DANS LES VÉGÉTAUX.

INTRODUCTION.

Lorsqu'on étudie la composition des huiles essentielles, on est frappé de ce fait que les mêmes combinaisons terpéniques oxygénées sont généralement accompagnées des mêmes hydrocarbures.

Souvent, l'un des principes oxygénés étant un alcool de l'une des formules : $C^{10}H^{18}O$, $C^{10}H^{20}O$, ou $C^{15}H^{26}O$, cet alcool diffère par les éléments de l'eau de l'un des hydrocarbures qui l'accompagnent : linalol $C^{10}H^{18}O$ et limonène $C^{10}H^{16}$; bornéol $C^{10}H^{18}O$ et camphène $C^{10}H^{16}$; alcools sesquiterpéniques $C^{15}H^{26}O$ et sesquiterpènes $C^{15}H^{24}$.

Souvent aussi, l'un des constituants terpéniques oxygénés étant une aldéhyde ou une cétone, on rencontre à côté de lui un hydrocarbure qui n'en diffère que par un atome d'oxygène : citral $C^{10}H^{16}O$ et limonène $C^{10}H^{16}$.

Il arrive, enfin, que la formule d'un principe oxygéné se déduit de celle d'un hydrocarbure qui l'accompagne constamment dans les huiles essentielles par la substitution d'un atome d'oxygène à deux atomes d'hydrogène : carvone $C^{10}H^{14}O$ et limonène $C^{10}H^{16}$.

Le même végétal renferme le plus souvent, à côté d'un

ou de plusieurs terpènes, des alcools terpéniques, leurs éthers, les aldéhydes ou les cétones correspondant à ces alcools, et, d'une manière plus générale, un ensemble de composés que l'on peut facilement faire dériver les uns des autres.

A la suite de ces remarques, un problème se pose naturellement qui consiste à saisir le mécanisme à l'aide duquel les constituants d'une même huile essentielle se forment aux dépens les uns des autres chez la plante.

J'ai essayé d'apporter une solution directe à cette question qui intéresse, non seulement la science pure, mais aussi ses applications. Au cours de mes recherches, d'autres problèmes ont surgi consistant, les uns à donner aux phénomènes observés une signification physiologique, les autres à déterminer l'influence de telle ou telle fonction végétale sur le sens des réactions chimiques modifiant, au sein de la plante, la nature des composés terpéniques.

On sait que les cellules végétales renferment une multitude d'agents transformateurs de la matière, capables de produire les phénomènes les plus divers : hydratations, déshydratations, oxydations, réductions, isomérisations. Le rôle de ces agents multiples dépend en grande partie de la façon dont s'alimente la plante et des organes qui y prennent le plus de développement.

Toute cause capable de modifier les conditions de travail du contenu cellulaire est susceptible d'exercer par là même une influence plus ou moins profonde sur la nature ou sur les proportions des produits qui y sont élaborés, et, en particulier, des composés de la série terpénique.

Quelle est alors la nature des transformations que subissent ces substances selon que l'on fait varier telle ou telle cause modificatrice? Il nous est, dans l'état actuel de nos connaissances, impossible d'aborder directement cette question. Il faudra, auparavant, connaître la genèse

des composés terpéniques et déterminer les conditions qui président à leur évolution chez la plante. L'histoire et la constitution de la plupart de ces corps sont aujourd'hui suffisamment connues pour que la solution des problèmes que je viens de poser puisse découler de l'étude du développement progressif des huiles essentielles dans les végétaux.

Pour étudier leur genèse, les composés terpéniques considérés seront divisés en trois groupes de corps coexistant dans les plantes :

I. *Éthers d'alcools terpéniques, alcools terpéniques, aldéhydes correspondantes, terpènes.*

II. *Éthers composés, alcools secondaires, cétones correspondantes.*

III. *Éthers composés, alcools terpéniques, cétones ne correspondant pas immédiatement à ces alcools.*

L'étude de la genèse de chacun de ces groupes de composés fera l'objet d'un Chapitre spécial. J'exposerai, finalement, les conclusions générales qui se dégagent de mon travail.

Qu'il me soit permis, avant d'entrer en matière, d'accomplir un devoir sacré, celui de reporter à la mémoire de Charles Friedel, le vénéré Maître sous la direction duquel j'ai effectué mes premières recherches, mes sentiments de profonde reconnaissance.

Depuis le jour où j'ai dirigé mes efforts vers l'étude de la Chimie des terpènes, mon cher Maître M. le professeur Haller n'a cessé de me prodiguer ses précieux encouragements et ses conseils éclairés. Je le prie de recevoir le témoignage de ma plus vive gratitude et de mon plus respectueux attachement.

PREMIÈRE PARTIE.

TERPÈNES, ALCOOLS TERPÉNIQUES, LEURS ÉTHERS,
ALDÉHYDES CORRESPONDANTES.

Les composés terpéniques dont j'aurai, dans la première Partie de mon Travail, à suivre la progression ou la régression sont les suivants : 1° des *terpènes*, $C^{10}H^{16}$ (limonène et dipentène); 2° deux *alcools terpéniques*, $C^{10}H^{18}O$ (linalol et géraniol); 3° des *éthers* de ces alcools terpéniques; 4° le citral, *aldéhyde* correspondant au géraniol.

Je ferai remarquer, dès à présent, que les essences qui ne contiennent pas des proportions notables d'alcools primaires ou secondaires, c'est-à-dire d'alcools susceptibles de donner des aldéhydes ou des cétones par oxydation, ne renferment pas non plus, parmi leurs constituants, des principes de nature aldéhydique ou cétonique. Tel est le cas des deux premières essences dont j'étudierai, dans ce Chapitre, le développement progressif : ces essences contiennent principalement, comme composé alcoolique, du linalol, alcool tertiaire. Toutefois, le *linalol* est susceptible de s'isomériser pour donner naissance au *géraniol*, alcool primaire, dont l'aldéhyde correspondante est le *citral*.

Méthodes d'analyse et de calcul.

Je vais tout d'abord indiquer les méthodes d'analyse et de calcul que j'ai employées dans les recherches qui vont être exposées.

Pour doser l'acétate de linalyle j'emploie le procédé bien connu qui consiste à chauffer au bain-marie, pendant une demi-heure, 2^{gr} ou 3^{gr} du produit à analyser avec un volume convenable de potasse alcoolique demi-normale et

à titrer ensuite l'excès d'alcali au moyen d'une solution demi-normale d'acide sulfurique (1).

Si p est le poids d'essence mis en jeu et n le nombre de centimètres cubes de potasse demi-normale consommés, le nombre de milligrammes de potasse KOH nécessaires pour saponifier 1^{er} d'essence, nommé *coefficient de saponification*, sera

$$S = \frac{28n}{p}.$$

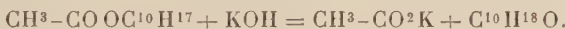
Ce nombre étant connu, la proportion d'éther exprimée en centièmes et calculée en $\text{CH}^3\text{.COOC}^{10}\text{H}^{17}$ sera

$$\frac{19,6}{56} \cdot S = 0,35S$$

et la proportion en centièmes, d'alcool combiné,

$$\frac{15,4}{56} \cdot S = 0,275S$$

ainsi que le montre l'équation



Le linalol, à cause de la facilité avec laquelle il se déshydrate, ne peut se doser d'une façon rigoureuse par acétylation et saponification successives. En outre, les nombres trouvés dépendent à la fois du volume de l'anhydride acétique mis en jeu et du temps pendant lequel on chauffe le produit. Les meilleurs résultats s'obtiennent en opérant de la façon suivante :

On chauffe à une douce ébullition, pendant deux heures, 10^{cc} du produit à analyser avec 10^{cc} d'anhydride acétique et 1^{er} d'acétate de sodium fondu. On laisse refroidir, on élimine l'excès d'anhydride acétique par des lavages, d'abord à l'eau, puis au carbonate de sodium dilué, enfin à l'eau distillée jusqu'à réaction neutre. On sèche ensuite

(1) CHARABOT, DUPONT et PILLET, *Les huiles essentielles et leurs principaux constituants*, p. 29.

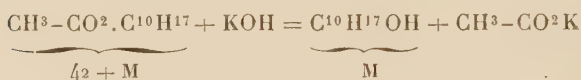
le produit sur du sulfate de sodium anhydre et l'on y dose l'éther par la méthode connue.

Si n est le nombre de centimètres cubes de potasse demi-normale nécessaires pour la saponification, p le poids en grammes du produit acétylé employé, la proportion en centièmes de l'alcool contenu dans le *produit primitif* sera donnée par la formule

$$p - \frac{\frac{n}{2} \times \frac{M}{10}}{2} \times 0,042$$

dans laquelle M désigne le poids moléculaire de l'alcool à doser.

En effet, l'équation



montre que lorsque la saponification exige 1 molécule de potasse, c'est-à-dire 2000^{cc} de solution demi-normale, le poids de l'essence a augmenté de 42 par acétylation. Donc le poids p d'essence acétylée correspond à un poids $p - \frac{n \times 42}{2000} = p - \frac{n}{2} \times 0,042$ d'essence primitive dans laquelle la totalité de l'alcool était supposée se trouver à l'état de liberté.

La quantité d'alcool libre contenu dans le poids $p - \frac{n}{2} \times 0,042$ d'essence primitive est celle qui correspond à n^{cc} de potasse demi-normale, c'est-à-dire $\frac{n \times M}{2000}$.

La teneur de l'essence primitive en alcool libre, exprimée en centièmes, sera donc

$$\frac{\frac{n \times M}{2000}}{p - \frac{n}{2} \times 0,042} \cdot 100 = \frac{\frac{n}{2} \times \frac{M}{10}}{p - \frac{n}{2} \times 0,042}$$

ou, dans le cas d'un alcool de la formule $C^{10}H^{18}O$,

$$\frac{\frac{n}{2} \times 15,4}{p - \frac{n}{2} \times 0,042}.$$

Cette formule s'applique uniquement au cas où *la totalité de l'alcool est à l'état libre*; si une certaine quantité d'alcool se trouve à l'état combiné, comme cela a lieu dans les divers cas que j'aurai à examiner, elle indique la proportion d'alcool total, non pas en centièmes du produit primitif, mais bien en centièmes du *produit primitif saponifié*.

Calculons, dans ce dernier cas, la proportion d'alcool libre en centièmes du produit primitif.

Soient A cette proportion, E la teneur en éther en centièmes du produit acétylé, e la quantité d'éther pour 100 du produit primitif. Supposons qu'il s'agisse d'un alcool de la formule $C^{10}H^{18}O$ dont le poids moléculaire est 154, le poids moléculaire de son éther acétique est alors 196.

100 parties d'essence renferment :

Éther.....	e parties.
Alcool libre.....	A parties.

Après acétylation, les 100 parties d'essence considérées deviennent $100 + \frac{42}{154} A$; donc $100 + \frac{42}{154} A$ de produit acétylé renferment $e + \frac{196}{154} A$ d'éther et 100 de produit acétylé renferment une proportion d'éther

$$E = \frac{e + \frac{196}{154} A}{100 + \frac{42}{154} A} 100.$$

En résolvant cette équation, on a pour l'alcool libre exprimé en *centièmes de l'essence primitive* :

$$A = 154 \frac{E - e}{196 - 0,42 E}.$$

Telle est la formule que j'appliquerai constamment dans ce qui suivra. Il est bien évident que lorsqu'il s'agira d'un éther autre que ceux de la formule $\text{CH}^3 - \text{COOC}^{10}\text{H}^{17}$ je remplacerai le nombre 196 par le poids moléculaire de cet éther, le nombre 154 par le poids moléculaire de l'alcool et le nombre 0,42 par le centième de la différence entre ces deux poids moléculaires.

Au point de vue des recherches dont j'aurai à exposer les résultats, la méthode de dosage du linalol par acétylation et saponification successives peut être considérée comme suffisante, puisqu'il s'agit simplement d'obtenir des nombres comparatifs et qu'on atteint ce but en opérant exactement dans les mêmes conditions. Pour cela, je réalise l'acétylation des divers produits à comparer en les chauffant sur un même bain de sable.

Toutefois, il importait, pour le cas où la teneur d'une essence en linalol libre ou en alcool total ne subit que de faibles variations pendant la végétation, de déterminer d'une façon à peu près exacte l'erreur commise selon la proportion d'éther contenue primitivement dans le produit analysé.

Une série d'expériences m'a montré qu'en dosant le linalol comme il vient d'être dit, en ayant soin d'employer de l'anhydride acétique pur, l'erreur commise atteint 18 pour 100 de la teneur exacte en alcool terpénique dans le cas où le produit analysé ne renferme pas d'acétate de linalyle. Si, au contraire, le produit contient une certaine proportion d'éther acétique du linalol, l'erreur commise dans le dosage de l'alcool total est moindre; elle se trouve réduite à environ $18 - \frac{n}{10}$ pour 100 si la substance étudiée renfermait, avant l'acétylation, n pour 100 d'éther.

I. — GENÈSE DES CONSTITUANTS TERPÉNIQUES
DE L'ESSENCE DE CITRUS BERGAMIA.

Modifications subies pendant la végétation.

L'essence de bergamote renferme principalement du limonène, du dipentène ⁽¹⁾, du linalol et son éther acétique ⁽²⁾, enfin, un composé solide inodore, le bergapène, découvert par M. Crismer ⁽³⁾ et auquel M. Pomeranz ⁽⁴⁾ a attribué la formule $C^{12}H^{18}O^1 = C^{11}H^{15}O^3(OCH^3)$.

Je me propose d'étudier ici l'ordre dans lequel ces constituants se succèdent dans la plante et de déduire, de cette étude et des considérations théoriques qui suivront, le mode de formation de l'acétate de linalyle, du limonène et du dipentène.

Mes expériences ont porté sur deux essences de bergamote extraites, l'une de fruits verts, l'autre de fruits mûrs cueillis sur les mêmes arbres. J'ai examiné comparative-ment la composition de ces deux essences.

Leurs caractères physiques étaient les suivants :

	Essence de fruits	
	verts.	mûrs.
Densité à 14°.....	0,882	0,883
Densité à 18°.....	0,879	0,880
Déviation polarimétrique (pour 100 ^{mm})..	+ 14° 38'	+ 20° 30'

La première essence possédait une odeur plus commune que la seconde.

Les pouvoirs rotatoires semblent déjà indiquer que l'essence de fruits verts renfermait une portion terpénique

(1) WALLACH, *Ann. Chem.*, t. CCXXVII, p. 290.

(2) BERTRAM et WALBAUM, *J. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XLV, p. 590, et TIEMANN et SEMMLER, *D. chem. G.*, t. XV, p. 1180.

(3) CRISMER, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. VI, p. 32.

(4) POMERANZ, *Mon. f. Chem.*, t. XII, p. 379; t. XIV, p. 28.

ou bien moins abondante, ou bien moins riche en limonène que l'essence de fruits mûrs.

Acides libres. — Pour doser les acides libres, j'ai préalablement étendu d'alcool les deux produits, de façon à éviter toute saponification. Un titrage acidimétrique m'a alors donné les résultats suivants :

	Essence de fruits	
	verts.	mûrs.
Poids d'essence.....	14 ^{gr}	18 ^{gr} , 507
Potasse demi-normale consommée.....	1 ^{cc} , 35	1 ^{cc} , 75
Acidité en acide acétique.....	0,289 0/0	0,283 0/0

On voit que *la proportion des acides libres diminue légèrement pendant la maturation.*

Acétate de linalyle. — Voici les résultats que j'ai obtenus avec les deux produits étudiés, en employant la méthode décrite brièvement dans ce qui précède :

	Essence de fruits	
	verts.	mûrs.
Poids d'essence.....	48 ^{gr} , 381	48 ^{gr} , 851
Potasse demi-normale consommée.....	15 ^{cc} , 15	18 ^{cc} , 9
Coefficient de saponification.....	96,8	109,1
Éther en $\text{CH}^3 - \text{COO C}^{10} \text{H}^{17}$	33,8 0/0	38,2 0/0
Linalol combiné.....	26,6 0/0	30,0 0/0

Donc, *pendant le développement du fruit l'essence s'enrichit en éther.*

Cette observation concorde d'ailleurs parfaitement avec celle de M. Fritzsche, à savoir : une essence de bergamote obtenue par expression de fruits verts ne renfermait que 31,04 pour 100 d'acétate de linalyle, tandis qu'une essence extraite de fruits demi-mûrs en contenait 33,24 pour 100 et une essence de fruits tout à fait mûrs 44 pour 100.

Linalol libre et linalol total. — En appliquant à l'essence de bergamote extraite de fruits verts et à celle pro-

venant de fruits mûrs, la méthode de dosage décrite plus haut, et en admettant une erreur moyenne de 15 pour 100 sur la détermination du linalol total, on obtient les résultats suivants :

	Essence de fruits	
	verts.	mûrs.
Poids d'essence acétylée.....	3 ^{gr} , 576	3 ^{gr} , 373
Potasse demi-normale consommée.....	15 ^{cc} , 8	13 ^{cc}
Richesse en éther du produit { trouvée....	43,3 0/0	38 0/0
{ corrigée....	50,9 0/0	44,7 0/0
acétylé		
Linalol libre dans l'essence primitive.....	15,1 0/0	5,6 0/0
Linalol total.....	41,7 0/0	35,6 0/0

Ainsi, la proportion de linalol libre et celle de linalol total diminuent pendant le développement du fruit.

Terpènes (limonène et dipentène). — Il était particulièrement intéressant d'étudier comparativement les proportions terpéniques des deux essences et de rapprocher les résultats de cette étude de ceux que je viens d'exposer.

A cet effet, 200^{gr} de chacun des deux produits ont été saponifiés par ébullition pendant une heure avec un faible excès de potasse alcoolique. Les huiles saponifiées ont été ensuite précipitées par addition d'eau, lavées, décantées et séchées sur du sulfate de sodium anhydre. Elles avaient pris une couleur jaune rougeâtre et perdu toute odeur d'essence de bergamote, pour acquérir celle de l'essence d'orange douce.

Leurs constantes physiques étaient alors les suivantes :

	Essence saponifiée de fruits	
	verts.	mûrs.
Densité à 16°.	0,8625	0,8615
Déviation polarimétrique ($l = 100^{\text{mm}}$). ..	+13° 52'	+20° 10'

Remarquons en passant que la densité de l'essence de fruits mûrs subit, par saponification, une diminution plus

forte que celle de fruits verts, ce qui concorde bien avec le fait signalé plus haut, que les fruits mûrs contiennent une essence plus riche en acétate de linalyle que les fruits verts.

J'ai soumis, exactement dans les mêmes conditions, les deux produits saponifiés à la distillation fractionnée et obtenu les résultats suivants, en opérant sur 160^{cc} de chacune des deux essences :

Premier fractionnement.

Tempé- ratures.	(I) Essence de fruits verts.		(II) Essence de fruits mûrs.	
	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire.	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire.
⁰ 180-190.....	^{cc} 104	⁰ +23 30	^{cc} 116	⁰ +29.28
⁰ 190-200.....	^{cc} 34	⁰ - 5.10	^{cc} 29	⁰ - 0.08
Résidu et perte.....	22	»	15	»

Deuxième fractionnement.

Tempé- ratures.	(I) Essence de fruits verts.			(II) Essence de fruits mûrs.		
	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire.	Densité à 18°.	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire.	Densité à 18°.
⁰ 177-183....	^{cc} 93	⁰ +30.10	0,857	^{cc} 105	⁰ +34	0,855
⁰ 183-200....	36	⁰ + 2.14	»	30	⁰ + 4	»
Résidu.....	»	»	»	»	»	»

La densité de la fraction 177-183° du produit (I) correspond à une substance plus riche en linalol que celle de la fraction correspondante du produit (II). Or, la fraction 177-183° de ce dernier produit est, malgré cela, plus abondante que la même fraction du produit (I); il en résulte nécessairement que la proportion des terpènes augmente pendant la maturation des fruits.

On sait que la portion terpénique de l'essence de ber-

gamote consiste en un mélange de limonène et de dipentène, je me suis demandé si les proportions relatives de ces deux hydrocarbures restaient ou non constantes pendant le développement du fruit. Pour résoudre cette question, il suffit de débarrasser des moindres traces de linalol la fraction la plus volatile de chacune des deux essences, et de comparer les pouvoirs rotatoires dans les deux cas, le produit à pouvoir rotatoire le plus élevé étant le plus riche en limonène, puisque le dipentène n'est autre chose que la forme racémique de ce terpène.

Le linalol peut être éliminé de la façon suivante lorsqu'il ne se trouve dans un produit qu'en faible proportion : on isole, par distillation fractionnée, la portion bouillant au-dessous de 180° et on la chauffe avec de petits fragments de sodium, au bain-marie, dans le vide. Dans ces conditions, le linalol est transformé en linalol sodé et la masse de linalolène, $C^{10}H^{18}$, qui peut prendre naissance est réduite à une quantité négligeable, étant donné, d'une part, que le linalol se trouve dans le produit en faible proportion, d'autre part, que le dégagement d'hydrogène est favorisé par le vide. On distille ensuite la substance en recueillant séparément la fraction bouillant au-dessous de 180° . On soumet cette fraction à un nouveau traitement semblable au précédent et l'on distille finalement sur du sodium, jusqu'à pouvoir rotatoire invariable, le produit ainsi obtenu.

J'ai purifié de cette façon les terpènes des deux essences de bergamote et recueilli des produits bouillant à $173-176^{\circ}$ sous 767^{mm} de pression. Leurs pouvoirs rotatoires étaient les suivants :

Pour les terpènes de fruits verts.....	+ $47^{\circ} 20'$
Pour les terpènes de fruits mûrs.....	+ $47^{\circ} 12'$

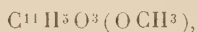
Ainsi, les pouvoirs rotatoires des deux portions terpéniques sont sensiblement égaux ; les proportions relatives de limo-

nène et de dipentène sont donc aussi les mêmes dans les deux cas.

En résumé, *pendant la maturation du fruit de Citrus bergamia, la portion terpénique augmente, le rapport entre les quantités de limonène et de dipentène restant constant.*

Il en résulte que ces terpènes proviennent bien de la déshydratation du linalol, constituant dont nous avons vu diminuer la proportion au cours de la maturation du fruit. Il est, en effet, bien évident que si l'un des deux terpènes avait pu, par exemple, donner naissance au linalol par hydratation, leur proportion relative aurait varié en même temps que la quantité de chacun d'eux ou de l'un des deux.

Bergaptène. — Dans le but de faire, sur le développement progressif de l'essence de bergamote, une étude aussi complète que possible, j'ai dosé le bergaptène,



dans les deux échantillons dont je disposais. Pour cela, j'ai évaporé les essences au bain-marie dans des cristallisoirs identiques jusqu'à disparition complète de l'odeur de bergamote, et j'ai pesé les résidus qui sont constitués par le bergaptène.

	Essence de fruits	
	verts.	mûrs.
Poids d'essence évaporé.....	^{gr} 6,179	^{gr} 6,827
Résidu.....	0,364	0,377
Bergaptène pour 100.....	5,9	5,5

Il en résulte que *la richesse de l'essence en bergaptène diminue pendant la maturation.*

Conclusions.

Examinons les conclusions qui se dégagent des observations que je viens de relater.

Pendant le développement du fruit, on voit, je le répète, augmenter la richesse de l'essence en acétate de linalyle et en terpènes, sans que le rapport entre les proportions de ces derniers (limonène et dipentène) soit modifié. En même temps, l'acidité diminue, ainsi que la proportion de linalol total. Ces faits jettent une vive lumière sur le processus suivant lequel les composés terpéniques prennent naissance dans la bergamote. Étant donné, en effet, que la proportion de linalol total diminue pendant que la proportion d'acétate de linalyle augmente, nous devons admettre que le linalol fait son apparition avant son éther acétique. L'acide acétique libre agissant alors sur le linalol, en éthérifie une partie, tandis qu'une autre partie de cet alcool se déshydrate en produisant du limonène et du dipentène qui constituent, en présence de certains agents déshydratants, le cortège habituel du linalol.

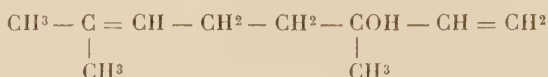
Cette manière de voir est corroborée par le fait que la masse du mélange terpénique augmente pendant l'éthérification, sans qu'on observe la moindre variation dans la proportion relative des deux terpènes, ce qui montre bien qu'ils prennent naissance simultanément et, qui plus est, au cours d'une même réaction.

Quant au mode de formation du linalol lui-même, les considérations suivantes permettent de le concevoir. D'une manière tout à fait générale, si l'on rencontre du géraniol et du linalol dans une essence, c'est le linalol, isomère instable, qui domine, le géraniol paraissant ne prendre naissance que par isomérisation du linalol. Nous avons montré, en effet, M. Pillet et moi ⁽¹⁾, que les essences de néroli et de petit-grain entre autres, se trouvent dans ce cas, aussi bien, d'ailleurs, que les essences de lavande ⁽²⁾,

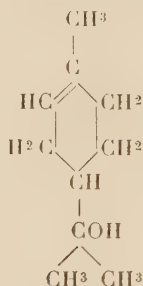
(1) CHARABOT et PILLET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXI, p. 74.

(2) SCHIMMEL, *Bulletin semestriel*, avril 1898, p. 35.

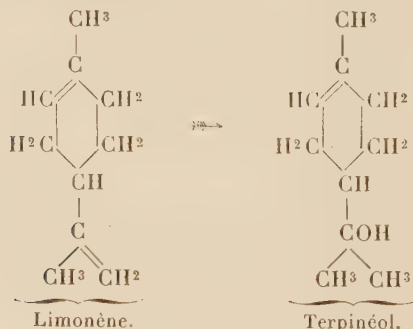
d'ylang-ylang et de cananga ⁽¹⁾. Ce fait étant connu, l'hypothèse qui consisterait à admettre que le linalol se forme par hydratation d'un terpène acyclique, concorderait très bien avec ce que l'on sait sur la fixation des éléments de l'eau sur deux carbones doublement liés, à savoir : cette fixation s'effectue de façon que le groupement OH se trouve rattaché à un carbone tertiaire. Le linalol,



répond bien à cette condition, comme d'ailleurs le terpinéol,

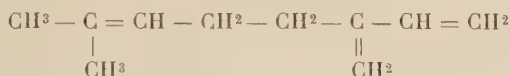


On sait précisément que le terpinéol se forme par hydratation du limonène :



(1) REYCHLER, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XI, p. 407, 576, 1045, et t. XIII, p. 140.

MM. Power et Kleber ⁽¹⁾ ont découvert dans l'essence de *Myrcia acris* un terpène, le *myrcène*, qui donne du linalol par hydratation et de l'acide succinique par oxydation au moyen du permanganate de potassium. En vertu de ces faits, il ne me paraît pas téméraire, puisque la constitution du linalol est aujourd'hui parfaitement connue, d'attribuer au myrcène la formule de structure suivante :



Le passage du myrcène au linalol est alors en tous points analogue à celui du limonène au terpinéol. M. Schmidt ⁽²⁾ a montré que l'essence extraite de cubèbes jeunes renferme deux sesquiterpènes, $\text{C}^{15}\text{H}^{24}$, mais pas trace d'alcool sesquiterpénique, $\text{C}^{15}\text{H}^{26}\text{O}$, tandis que l'essence de cubèbes vieux contient un alcool sesquiterpénique qui paraît s'être formé aux dépens de l'un des deux sesquiterpènes pendant le développement du fruit.

On est donc tenté d'admettre, par comparaison, et en vertu des considérations qui précèdent, que le linalol prend naissance, dans les végétaux, par hydratation d'un terpène identique ou analogue au myrcène.

II. — GENÈSE DES CONSTITUANTS TERPÉNIQUES DE L'ESSENCE DE LAVANDULA VERA.

Modifications subies pendant la végétation.

MM. Bertram et Walbaum ⁽³⁾ ont montré que l'essence de lavande des Alpes renferme principalement du linalol gauche, partie à l'état libre, partie à l'état combiné avec

⁽¹⁾ POWER et KLEBER, *Pharm. Rundschau*, t. XLIII, p. 13.

⁽²⁾ SCHMIDT, *D. chem. G.*, t. VIII, p. 1357.

⁽³⁾ BERTRAM et WALBAUM, *J. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XLV, p. 590.

les acides acétique, butyrique, valérianique et avec des acides non saturés. Elle contient, en outre, un peu de géraniol et, sans doute, un certain nombre d'éthers de cet alcool, enfin des sesquiterpènes avec des traces de pinène et de cinéol.

La richesse d'une essence de lavande en éthers est, en moyenne, de 35 pour 100 environ. L'essence de lavande anglaise, ainsi que l'ont montré MM. Tiemann et Semmler ⁽¹⁾, diffère sensiblement, au point de vue de sa composition quantitative, de l'essence française. Sa teneur en acétate de linalyle est de 5-10 pour 100 seulement, elle est au contraire très riche en cinéol. De mon côté, j'ai eu l'occasion d'étudier deux essences de lavande d'origine espagnole possédant aussi une composition différente ⁽²⁾.

Pour étudier la genèse des composés terpéniques dans la lavande, je me suis servi de trois échantillons d'essence préparés à plus de 1000^m d'altitude, dans les environs de

⁽¹⁾ TIEMANN et SEMMLER, *D. chem. G.*, t. XXV, p. 1186.

⁽²⁾ CHARABOT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XVII, p. 378. — Les deux essences de lavande espagnole que j'ai étudiées étaient dextrogyres, leurs densités étaient notablement plus élevées que celle de l'essence française et elles ne renfermaient que de très faibles proportions d'éther. Voici les résultats de l'analyse de ces produits :

	Essence récoltée	
	en 1895.	en 1896.
Densité à 15°.....	0,916	0,912
Pouvoir rotatoire ($l=100^{mm}$).....	+ 16° 25'	+ 13° 20'
Éther en $CH^3.COO C^{10}H^{17}$	3,2 pour 100	3,4 pour 100
Alcool libre dans l'essence primitive....	44,5 pour 100	50,5 pour 100
Alcool total.....	47,0 pour 100	53,2 pour 100

Ces essences, soumises à la distillation fractionnée, ont donné une abondante fraction bouillant à 211-213° renfermant 60 pour 100 d'alcool terpénique et douée d'une odeur camphrée. Ce produit, purifié par fractionnement, refroidissement et cristallisation dans l'éther de pétrole, fondait à 204°. Il se présentait sous la forme de cristaux friables, volatils à la température ordinaire et doués d'une saveur brûlante. L'alcool terpénique retiré de l'essence de lavande espagnole n'était autre chose que du bornéol droit, $C^{10}H^{18}O$.

Briançonnet. Une certaine surface de terrain recouverte de lavandes a été divisée en trois lots et les coupes effectuées à deux semaines d'intervalle.

L'essence (I) a été extraite de plantes portant des boutons, mais coupées avant l'épanouissement des fleurs.

L'essence (II) provient de plantes en pleine floraison.

L'essence (III) a été préparée lorsque les fleurs étaient fanées et commençaient à se dessécher.

Il en résulte que l'essence (II) correspond au terme du développement de la lavande.

Les trois produits préparés dans les conditions que je viens d'indiquer possédaient les caractères physiques suivants :

	Essence extraite de plantes		
	en boutons.	en fleurs.	portant des fleurs fanées.
Densité à 15°.....	0,8849	0,8854	0,8821
Déviati on (pour une épaisseur de 100 ^{mm})...	— 6° 32'	— 6° 48'	— 6° 50'

On voit que la densité augmente pendant la période de croissance de la plante pour diminuer ensuite. Le pouvoir rotatoire augmente constamment, mais d'une façon plus lente au terme de la végétation.

Acides. — Pour des poids égaux de lavande, j'ai retiré des volumes égaux d'eau distillée et j'y ai dosé les acides libres. J'ai trouvé :

	Potasse décinormale neutralisant 200 ^{cc} d'eau.	Acidité en acide acétique par litre
Eau correspondant à l'essence (I)....	17,47	0,5241
» (II)....	15,72	0,4716
» (III)....	12,82	0,3846

Ainsi, comme dans le cas de l'essence de bergamote, l'acidité diminue au fur et à mesure que se développe la partie considérée dans la plante. Les différences sont si notables qu'elles subsistent dans le même sens, soit qu'on exprime la proportion des acides libres par rapport au poids des plantes distillées, soit qu'on l'exprime par rapport à l'essence obtenue.

Éthers. — Le dosage des éthers a donné les résultats suivants :

(I).			
Essence extraite de plantes portant des boutons.			
	Premier dosage.	Second dosage.	Moyenne.
Poids d'essence.....	3 ^{gr} ,787	4 ^{gr} ,002	"
Potasse demi-normale con- sommée.....	14 ^{cc} ,2	14 ^{cc} ,9	"
Coefficient de saponifica- tion.....	104,9	104,2	"
Éther en $\text{CH}^3\text{—COOC}^{10}\text{H}^{17}$.	36,7 $\frac{0}{10}$	36,5 $\frac{0}{10}$	36,6 $\frac{0}{10}$
Alcool $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ combiné .	"	"	28,6 $\frac{0}{10}$

(			
Essence extraite de plantes portant des fleurs.			
	Premier dosage.	Second dosage.	Moyenne.
Poids d'essence.....	3 ^{gr} ,425	3 ^{gr} ,990	"
Potasse demi-normale con- sommée	14 ^{cc} ,1	16 ^{cc} ,45	"
Coefficient de saponifica- tion.....	115,3	115,4	"
Éther en $\text{CH}^3\text{—COOC}^{10}\text{H}^{17}$.	40,4 $\frac{0}{10}$	40,4 $\frac{0}{10}$	40,4 $\frac{0}{10}$
Alcool $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ combiné..	"	"	31,7 $\frac{0}{10}$

(III).

Essence extraite
de plantes portant de fleurs fanées.

	Premier dosage.	Second dosage.	Moyenne.
Poids d'essence	2 ^{gr} , 774	4 ^{gr} , 217	"
Potasse demi-normale con- sommée	11 ^{cc} , 3	17 ^{cc} , 05	"
Coefficient de saponifica- tion	114	113, 2	"
Éther en $\text{CH}^3 - \text{COOC}^{10}\text{H}^{17}$.	39,9 %	39,6 %	39,75 %
Alcool $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ combiné ..	"	"	31,3 %

Ces analyses montrent que *l'essence s'enrichit en éther jusqu'au moment du complet épanouissement de la fleur, la proportion d'éther diminuant ensuite.*

J'ai pensé que la variation subie par le pouvoir rotatoire de l'essence du fait de la saponification pourrait me donner quelques indications sur la nature des éthers. Dans le Tableau suivant je mets en regard, d'une part les pouvoirs rotatoires primitifs, d'autre part les pouvoirs rotatoires après saponification :

	(I). Essence extraite de plantes en boutons.	(II). Essence extraite de plantes en fleurs.	(III). Essence extraite de plantes portant des fleurs fanées.
Pouvoir rotatoire pri- mitif	—0.32'	—6.48'	—6.50
Pouvoir rotatoire après saponification	—7.45	—8.35	—9.10
Élévation du pouvoir lé- vogyre	1.13	1.47	2.20

De sorte que le pouvoir lévogyre de la portion alcoo-
lique surpasse celui de la portion éthérée :

De 3° 19' dans le produit (I);

De 4° 25' dans le produit (II);

De 5° 52' dans le produit (III);

c'est-à-dire d'autant plus que l'essence est extraite à un stade du développement de la plante plus avancé.

Je me bornerai, pour le moment, à signaler ce fait, me proposant d'y revenir plus loin.

Alcool libre et alcool total. — Les différences entre les teneurs en alcool des trois essences de lavande sont moins sensibles que lorsqu'il s'agit de l'essence de bergamote, aussi est-il nécessaire de déterminer ces teneurs avec une grande précision ou, du moins, de rendre l'erreur aussi constante que possible. Pour cela, j'ai fait deux séries de dosages : deux déterminations ont été effectuées sur les produits provenant d'une première acétylation; ensuite j'ai recommencé l'acétylation, en ayant soin de permuter les ballons dans lesquels avait été faite l'opération précédente, et j'ai à nouveau dosé l'éther dans les substances acétylées. Enfin, j'ai adopté, comme résultats, les moyennes entre les nombres moyens obtenus à la suite des deux séries d'analyses.

Première acétylation.

	(I).			(II).			(III).		
	Essence extraite de plantes en bouts.			Essence extraite de plantes en fleurs.			Essence extraite de plantes portant des fleurs fanées.		
	Premier dosage.	Second dosage.	Moyenne.	Premier dosage.	Second dosage.	Moyenne.	Premier dosage.	Second dosage.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée.....	18°, 937	18°, 978	"	28°, 433	18°, 955	"	28°, 827	28°, 843	"
Potasse demi-normale consommée.	10 ^{co} , 2	10 ^{co} , 4	"	12 ^{co} , 5	10 ^{co} , 1	"	15 ^{co} , 25	15, 3	"
Coefficient de saponification du produit acétylé.....	147, 4	147, 2	147, 3	143, 9	144, 6	144, 2	151, 0	150, 7	150, 8
Richesse en éther du { corrigée... produit acétylé... { trouvée....	"	"	51, 65 %	"	"	50, 5 %	"	"	52, 8 %
Alcool libre dans l'essence primitive.	"	"	60, 2 %	"	"	58, 7 %	"	"	61, 4 %
Alcool total.....	"	"	21, 3 %	"	"	16, 4 %	"	"	19, 5 %
	"	"	50, 1 %	"	"	48, 1 %	"	"	50, 8 %

Seconde acétylation.

	(I).	(II).	(III).
	Essence extraite de plantes en boutons.	Essence extraite de plantes en fleurs.	Essence extraite de plantes portant des fleurs fanées.
Poids d'essence acétylée.....	2 ^{gr} ,786	5 ^{gr} ,422	4 ^{gr} ,034
Potasse demi-normale consommée.	14 ^{cc} ,55	17 ^{cc} ,8	21 ^{cc} ,25
Coefficient de saponification du produit acétylé.....	146,2	145,6	147,7
Richesse en éther du { trouvée....	51,2 %	51,0 %	51,7 %
{ corrigée....	59,6 %	59,3 %	60,1 %
Alcool libre dans l'essence pri- mitive.....	20,7 %	17,0 %	18,3 %
Alcool total.....	49,5 %	48,7 %	49,6 %

La moyenne des deux séries d'opérations est alors :

	Essence (I).	Essence (II).	Essence (III).
Teneur en éther du produit acétylé...	59,9 %	59,0 %	60,8 %
Alcool libre dans l'essence primitive.	21,0 %	16,7 %	18,9 %
Alcool combiné.....	28,8 %	31,7 %	31,3 %
Alcool total.....	49,8 %	48,4 %	50,3 %

Ces résultats montrent que *la proportion d'alcool libre et la proportion d'alcool total diminuent, dans l'essence, jusqu'au moment où les fleurs sont complètement épanouies, en même temps que la proportion d'éther augmente; puis, lorsque la fleur se fane, l'essence s'enrichit en alcool, alors que, au contraire, sa teneur en éther diminue.*

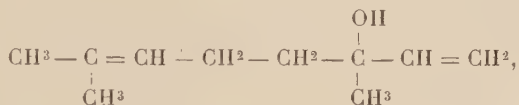
Étude de la portion alcoolique.

Il était intéressant, pour suivre les diverses transformations que subissent les constituants terpéniques de l'essence de lavande, de faire une étude comparée des portions alcooliques des trois produits dont je disposais.

Dans ce but, les éthers ont été saponifiés en chauffant, pendant une heure au bain-marie, chacune des trois

essences avec une solution alcoolique de potasse, précipitant par l'eau l'huile obtenue, la lavant et la séchant.

Remarque sur la soi-disant inversion du linalol. — Pour pouvoir faire une étude comparée des portions alcooliques des trois essences de lavande, il importait tout d'abord de vérifier que le traitement que je viens d'indiquer (saponification par la potasse alcoolique) ne fait subir au linalol aucune modification. On avait cependant coutume d'envisager le linalol gauche comme susceptible de se transformer en linalol droit sous l'influence de certains agents chimiques. Mais cet alcool ne renferme, dans sa molécule, qu'un seul atome de carbone asymétrique, ainsi que le montre sa formule de constitution :



qui est aujourd'hui bien établie, grâce aux beaux travaux de MM. Tiemann et Semmler d'une part, de MM. Barbier et Bouveault d'autre part. Il y a donc incompatibilité entre cette formule et la possibilité d'une inversion optique du linalol gauche.

On sait, en effet, que dans le cas de corps possédant un seul atome de carbone asymétrique la modification droite et la modification gauche ont la même stabilité; il en résulte que toute cause capable de convertir l'une de ces modifications en l'autre opérera en même temps la transformation inverse, de sorte que l'équilibre s'établira, c'est-à-dire que le mélange contiendra finalement un nombre égal de molécules droites et de molécules gauches.

Il devait en être ainsi pour le linalol et la transformation de la modification gauche en un composé dextrogyre devait provenir d'un changement de nature du corps.

Guidé par ces considérations théoriques, j'allais entre-

prendre des recherches sur ce sujet, lorsque M. Stephan ⁽¹⁾ publia un fort intéressant travail sur l'action des acides organiques sur le linalol. Le savant allemand a constaté que, sous l'influence, soit de l'anhydride acétique à 150°-160°, soit de l'acide formique à la température ordinaire, soit de l'acide acétique en présence d'un peu d'acide sulfurique et à froid, le linalol gauche se transforme partiellement en terpinéol droit; du linalol droit (coriandrol) traité par l'acide formique a fourni du terpinéol gauche.

La formation d'un isomère, le terpinéol, ayant un pouvoir rotatoire de signe contraire à celui du linalol primitif, permet d'expliquer la soi-disant inversion de cet alcool terpénique.

J'ai dû, par conséquent, borner mes recherches à l'action des alcalis sur le linalol, me proposant de voir si ces agents chimiques en modifient la nature ou le pouvoir rotatoire.

Le linalol sur lequel j'ai opéré a été extrait de l'essence de linaloe et purifié par trois fractionnements :

Pouvoir rotatoire à 20° ($l = 100^{\text{mm}}$)...	— 11°
Densité à 20°	0,872

D'où, pour le pouvoir rotatoire spécifique,

$$[\alpha]_D = -12^{\circ},61$$

J'ai chauffé 200^{cc} de linalol au bain-marie, à l'ébullition, pendant quatorze heures, avec un égal volume d'une solution alcoolique saturée de potasse. Le mélange se colore rapidement, mais son odeur ne subit pas de modification sensible. Le produit de la réaction a été précipité

(1) STEPHAN, *Journ. prakt. Chem.*, 2^e série, t. LVIII, p. 109

par l'eau, décanté et entraîné par un courant de vapeur. J'ai séparé ainsi les produits suivants :

1° 46,5	cc	déviant de	— 11° 24'	à la température de 20°
2° 33	»		— 11 34	»
3° 47	»		— 11 30	»
4° 54	»		— 10 22	»

Toutes ces fractions possédaient l'odeur du linalol. Ensemble, elles occupaient 183^{cc} et déviaient de — 10° 26' le plan de polarisation de la lumière, ce qui correspond au pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = -11^{\circ},96$.

Une deuxième opération, réalisée dans des conditions identiques, a fourni des résultats semblables.

J'ai alors soumis à la distillation fractionnée 250^{cc} du produit obtenu, préalablement purifié par entraînement à la vapeur d'eau. J'ai recueilli :

I. Entre 196° et 199°...	202	cc	déviant de	— 11° 30'
II. » 199 et 200°...	13	»		— 10 12
III. » 200 et 204°...	13	»		— 8 54
Résidu et perte...	22			

Par un second fractionnement du produit I, j'ai séparé :

Bouillant vers 195°.....	12	cc	de liquide déviant de	— 10° 15'
» à 196-197°...	35	»		— 11 06
» à 197-198°...	84	»		— 11 36
» à 198-199°...	50	»		— 11 34

Ainsi, la majeure partie du produit, après traitement par la potasse, dévie de — 11° 36' ou de — 11° 34'. Cette substance a toutes les propriétés physiques et chimiques du linalol : elle se transforme partiellement en géraniol lorsqu'on la chauffe à 150° avec l'anhydride acétique et donne du citral par oxydation au moyen du mélange chromo-sulfurique.

Une autre portion du produit brut provenant de l'action de la potasse sur le linalol a été traitée par le so-

dium, puis par l'anhydride phthalique, en vue de l'extraction de la portion alcoolique. J'ai suivi pour cela un mode opératoire qui sera décrit bientôt. La substance isolée par cette méthode a été fractionnée : une très faible quantité de produit a distillé avant 197° ; la majeure partie, passant à 197° - 198° , avait comme pouvoir rotatoire $-11^{\circ}34'$; enfin, ce qui restait dans le ballon déviait de $-10^{\circ}34'$. Donc, par ce procédé encore, le linalol de pouvoir rotatoire $-11^{\circ}34'$ a pu être isolé.

Le linalol dont j'étais parti avait comme pouvoir rotatoire -11° ; je l'ai soumis à de nouveaux fractionnements : il déviait finalement de $-11^{\circ}37'$. Je n'ai pas cru devoir le purifier préalablement au moyen de l'anhydride phthalique, car il est accompagné, dans l'essence de linalolé, de géraniol et d'un autre alcool, le diméthylhepténol d'après M. Barbier, le méthylhepténol d'après Tiemann, substances dont on ne peut le débarrasser par la méthode chimique.

Ainsi, on voit que le linalol est assez stable vis-à-vis de la potasse. En outre, contrairement à ce qui a été annoncé, non seulement son pouvoir rotatoire ne change pas de signe sous l'action de cet agent, mais encore il n'est nullement modifié.

Extraction des mélanges alcooliques renfermant du linalol. — Pour extraire les mélanges de linalol et de géraniol, comme d'ailleurs le linalol seul, j'applique la méthode de M. Haller ⁽¹⁾ et j'emploie un mode opératoire qui est une modification, avantageuse je crois, de celui préconisé par Tiemann ⁽²⁾. Je prépare tout d'abord le linalolate de sodium, en opérant non pas à chaud et directement sur le linalol, comme l'a indiqué Tiemann, mais à

(¹) HALLER, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVIII, p. 1308, et t. CXXII, p. 865.

(²) TIEMANN, *D. chem. G.*, t. XXXI, p. 808.

froid et sur le linalol en solution dans deux fois son volume d'éther de pétrole, en ayant soin de faire le vide. En outre, au lieu d'employer la quantité théorique de sodium, il y a intérêt à en ajouter un excès. J'opère l'addition du sodium en deux fois et, la seconde fois, j'étends le produit d'un nouveau volume d'éther de pétrole de façon à dissoudre le linalolate de sodium qui pourrait protéger le métal contre l'attaque du linalol. Au bout de cinq heures environ, le dégagement d'hydrogène devient presque nul; on arrête l'opération, on recueille le sodium en excès sur une toile métallique, on le lave au moyen d'un peu d'éther de pétrole et on le pèse rapidement. On verse ensuite lentement, dans la quantité théorique d'anhydride phthalique étendu d'éther de pétrole, et de façon à éviter tout échauffement sensible, la liqueur provenant du traitement du linalol au moyen du sodium. De la sorte, chaque molécule de linalolate de sodium se trouve en présence d'un excès d'anhydride et l'on évite la formation de phthalate neutre de linalyle. La réaction s'opère d'après l'équation



Au bout de quarante-huit heures de contact, pendant lesquelles on agite quelquefois le mélange, la combinaison est achevée. On ajoute alors, si l'on a opéré sur 100^{cc} de matière, environ 500^{cc} d'une solution aqueuse diluée de soude, de façon que, finalement, la liqueur soit faiblement alcaline. On agite, les savons de soude des phthalates acides entrent en solution, on décante le liquide qui surnage et, lorsque la solution alcaline est devenue bien limpide, on précipite, de cette solution, les savons de soude des éthers phthaliques acides par addition d'une solution concentrée de soude caustique. Ces savons se séparent sous la forme d'une huile épaisse qu'on décante, dissout dans l'alcool et additionne d'un peu de soude.

Après une demi-heure d'ébullition au bain-marie, les éthers phthaliques sont saponifiés. Les alcools mis en liberté sont précipités par addition d'eau, puis purifiés par entraînement à la vapeur.

Alcools de l'essence de lavande. — Des poids de 100^{gr} de chacune des trois essences ont été chauffés pendant une heure au bain-marie avec un léger excès de potasse alcoolique, en vue de la saponification des éthers. Cette opération, ainsi qu'il a été dit plus haut, ne fait subir au linalol aucune modification sensible.

Les produits saponifiés ont été ensuite soumis, après lavage, au traitement que je viens d'indiquer pour l'extraction de leurs principes alcooliques.

L'essence (I) saponifiée pesait 95^{gr}, elle a absorbé 7^{gr} de sodium; l'essence (II) saponifiée pesait 93^{gr} et a absorbé 7^{gr} de sodium; enfin l'essence (III) saponifiée, pesant 91^{gr}, a absorbé 6^{gr} de sodium.

J'ai obtenu, au moyen de l'anhydride phthalique, les composés alcooliques, que j'ai purifiés par distillation avec la vapeur d'eau :

L'essence (I)	en a fourni	6,06 ^{gr}	déviant de	— 6° 24'
» (II)	»	12,94	» de	— 7° 28
» (III)	»	13,96	» de	— 8

Les pouvoirs rotatoires de ces mélanges alcooliques correspondent à des substances de plus en plus riches en linalol gauche, le géraniol étant, on le sait, inactif.

Pour pouvoir déduire, de la comparaison des pouvoirs rotatoires que possèdent les mélanges extraits des trois essences de lavande étudiées, les richesses relatives de ces mélanges en linalol, il faut admettre qu'ils ne renferment pas d'autre constituant actif que le linalol.

Il était donc nécessaire, pour être en droit de conclure, de vérifier tout d'abord s'il en est réellement ainsi. Pour cela, j'ai imaginé la méthode suivante :

Lorsqu'on traite le linalol gauche par l'anhydride acétique, on obtient, en même temps qu'une certaine proportion d'acétate de linalyle, les éthers acétiques du géraniol et du terpinéol droit; le mélange, tout d'abord lévogyre, dévie finalement vers la droite le plan de polarisation de la lumière. Si l'on soumet le géraniol au même traitement, on obtient évidemment un produit inactif; si l'on opère, au contraire, sur un mélange de linalol gauche et de géraniol, le produit de la réaction sera d'autant plus fortement dextrogyre que le mélange alcoolique initial était plus riche en linalol.

Il résulte de cela que, si les trois mélanges alcooliques ne renferment pas, en proportion sensible, d'autre substance active que le linalol, en soumettant ces mélanges à l'action de l'anhydride acétique à la température de l'ébullition, le produit le plus fortement lévogyre à l'origine deviendra le plus fortement dextrogyre. Au contraire, si la prédominance du pouvoir rotatoire que possède la portion alcoolique de l'essence (III) était due à la présence d'un composé lévogyre, celui-ci, à la fin de la réaction, tendrait à ramener vers la gauche le plan de polarisation de la lumière. Si le faible pouvoir rotatoire du mélange alcoolique de l'essence (I) était dû à la présence d'un composé dextrogyre, ce composé interviendrait finalement pour que les pouvoirs rotatoires des produits de la réaction fussent échelonnés en sens inverse de celui qui peut être prévu.

J'ai donc soumis à l'ébullition, pendant six heures, avec leurs volumes d'anhydride acétique, les trois mélanges alcooliques; j'ai éliminé l'anhydride acétique par une série de lavages à l'eau et déterminé les pouvoirs rotatoires des produits obtenus :

Produit provenant de l'essence (I).....	$\alpha_D = + 0^{\circ} 22'$
» » » (II).....	$\alpha_D = + 0^{\circ} 54'$
» » » (III).....	$\alpha_D = + 1^{\circ} 04'$

Donc, tout se passe comme si les produits en question ne renfermaient pas d'autre substance active que le linalol gauche.

Ces expériences, jointes à celles qui vont suivre, montrent que la *portion alcoolique* de l'essence de lavande renferme des proportions légèrement croissantes de linalol.

Il faut cependant bien remarquer que les mélanges extraits au moyen de l'anhydride phtalique ne possèdent pas les compositions quantitatives exactes des mélanges alcooliques contenus dans les essences de lavande étudiées et les différences entre les proportions des constituants de ces mélanges sont moins sensibles que ne semblent l'indiquer les différences entre leurs pouvoirs rotatoires. Le géraniol se laisse, en effet, plus facilement extraire que le linalol par la méthode que j'ai employée.

Pour établir ce fait, j'ai opéré sur un mélange composé de toutes pièces renfermant :

Géraniol	25 parties
Linalol.....	75 parties

Ce mélange, sous une épaisseur de 100^{mm}, déviât de $-8^{\circ}57'$ le plan de polarisation de la lumière.

En préparant, comme il a été dit plus haut, les éthers phtaliques acides, séparant ceux-ci de la portion non combinée par dissolution dans la soude, les saponifiant ensuite, j'ai régénéré un mélange alcoolique dont le pouvoir rotatoire était de $-7^{\circ}24'$. Ce mélange était, par conséquent, composé environ de :

Géraniol	38 parties
Linalol.....	62 parties

Le produit non combiné avec l'anhydride phtalique avait le pouvoir rotatoire $-9^{\circ}40'$.

Résidus de l'extraction des constituants alcooliques.

— Les résidus de l'extraction des alcools des trois essences

de lavande étudiées ont été débarrassés de l'éther de pétrole par évaporation au bain-marie, puis entraînés par un courant de vapeur d'eau.

J'ai obtenu ainsi :

	Poids.	Pouvoir rotatoire ($l = 100^{\text{mm}}$).
Provenant du produit (I).....	60 ^{gr}	— 8 40'
» (II).....	60	— 8 32
» (III).....	54	— 10 16

Ces substances avaient été débarrassées, par le traitement à l'anhydride phthalique, de la majeure partie du géraniol contenu dans l'essence, mais elles renfermaient encore des proportions notables de linalol. Pour compléter mon étude de la portion alcoolique, je me suis proposé d'extraire de ces substances les composés oxygénés qu'elles renfermaient encore, en m'appuyant sur la propriété, mise à profit par M. Duyk (¹), que possèdent en particulier les alcools terpéniques de se dissoudre dans une solution aqueuse concentrée de salicylate de sodium, alors que les terpènes sont insolubles. Chacun des trois produits a été agité avec quatre fois son volume de solution de salicylate de sodium à 50 pour 100. J'ai obtenu :

	Partie soluble.	Partie insoluble.	
	Pouvoir rotatoire.	Poids.	Pouvoir rotatoire.
Résidu de l'extraction des alcools de l'essence (I)...	— 9 12'	51,9 ^{gr}	— 8 48'
Résidu de l'extraction des alcools de l'essence (II)...	— 10 04	51,5	— 8 28
Résidu de l'extraction des alcools de l'essence (III)...	— 10 40	42,5	— 10 12

On voit que, par cette méthode, on sépare encore des produits oxygénés dont le pouvoir rotatoire est d'autant

(¹) DUYK, *Bull. de l'Acad. roy. de Méd. de Belgique*, p. 503; 1899.
C.

plus élevé que la végétation est plus avancée. Ce résultat concorde avec les précédents pour montrer que la *portion alcoolique* s'enrichit légèrement en linalol. D'ailleurs, l'ensemble des mélanges de produits oxygénés extraits au moyen du salicylate de sodium se comporte à la distillation fractionnée comme un mélange de linalol avec des traces de géraniol et de terpènes; on recueille, en effet :

1° Avant 196°, une faible fraction déviant de $-10^{\circ}44'$;

2° Entre 196° et 199°, une fraction abondante déviant de $-11^{\circ}20'$;

3° Entre 199° et 205°, une fraction quatre fois moindre déviant de $-8^{\circ}12'$.

Ainsi, cet ensemble d'observations permet de conclure que la portion alcoolique de l'essence s'enrichit légèrement en linalol. Par conséquent, à l'époque de la floraison, époque où, comme on le verra plus loin, les oxydations s'exercent avec le plus d'énergie, le linalol résiste mieux que ne le fait le géraniol.

L'étude précédente et celle qui suivra montrent que le linalol est susceptible de se déshydrater dans les organes pourvus de chlorophylle pour donner des terpènes; la conclusion que je viens de formuler tend à faire admettre que le géraniol se modifie par oxydation.

Il y a lieu de voir, dans le léger enrichissement de la portion alcoolique en linalol, une explication du fait signalé plus haut, à savoir : le pouvoir rotatoire de la portion alcoolique surpasse d'autant plus celui des éthers que la végétation est plus avancée. On sait, en effet, que l'éther acétique du linalol possède un pouvoir rotatoire plus faible que le linalol lui-même, d'où il résulte que plus un mélange de linalol et de géraniol est riche en linalol et plus le pouvoir rotatoire de ce mélange d'alcools surpasse celui du mélange de leurs éthers.

Conclusions.

Comme dans *Citrus bergamia*, l'éthérification est accompagnée d'une diminution de la proportion totale d'alcool et de la proportion des acides libres. Ces faits permettent de conclure qu'ici encore les éthers prennent naissance par l'action directe des acides sur les alcools. Dans ces conditions, pendant le développement de la plante, une fraction des alcools s'éthérifie, une autre fraction se déshydrate ou, peut-être même, s'oxyde et l'on voit décroître, jusqu'au moment de la floraison complète, non seulement la proportion d'alcool libre, mais encore la proportion d'alcool total, pendant que l'éthérification a lieu. Toutefois, la destruction de la portion alcoolique, au fur et à mesure que s'opère l'éthérification, est moins sensible que dans l'essence de bergamote. Dès à présent, je rapprocherai ce fait de l'importance relativement faible que possèdent les parties vertes dans la lavande et aussi du peu d'abondance des terpènes dans l'huile essentielle.

III. — SUR LES MÉTAMORPHOSES ET LES MIGRATIONS DES COMBINAISONS DU GROUPE DU LINALOL CHEZ LES PLANTES.

Dans ce qui précède, j'ai établi la nature des premières modifications subies par le linalol dans les végétaux. Après les conclusions que je viens de formuler, un nouveau problème se pose, consistant à suivre plus loin le cheminement de cet alcool terpénique ou de ses dérivés.

La feuille étant, selon l'heureuse expression de M. Dehérain, le laboratoire dans lequel se forment les principes immédiats de la plante, il convient, pour suivre méthodiquement une série complète de transformations, de s'adresser à un végétal dont les feuilles, les fleurs et les fruits renferment des huiles essentielles et tel que le linalol se trouve déjà formé dans les feuilles. L'oranger (*Citrus bigaradia*) répond bien à ces conditions.

Les beaux travaux d'Isidore Pierre et ceux de MM. Berthelot et André, entre autres, ont montré que les principes immédiats élaborés par les feuilles cheminent à travers les fleurs pour se trouver plus tard, tels quels ou modifiés, dans les fruits. Il en est évidemment ainsi des huiles essentielles, de sorte que l'essence que l'on rencontre dans les oranges provient de la transformation de l'essence de fleurs d'oranger qui, elle-même, a eu comme origine l'essence de feuilles.

Cette remarque va me permettre de pousser l'étude des métamorphoses des composés de la série du linalol plus loin que ne pouvaient le comporter les observations décrites plus haut.

On a vu que le linalol se transforme tout d'abord, partie en éther, partie en terpènes d'après les équations :



et



Il en résulte que les premières modifications subies par cet alcool terpénique dans la plante sont dues à des phénomènes de déshydratation.

L'élimination d'eau, qu'elle ait pour effet la formation d'éthers ou celle de terpènes, a pour siège les parties vertes de la plante, elle se produit donc dans le milieu soumis à l'action chlorophyllienne. J'ai eu l'occasion de constater que toutes les causes qui influent sur la chlorovaporisation (pression, état hygrométrique de l'air, température, sécheresse du sol, etc.) agissent dans le même sens sur l'éthérification dans la plante. Il est donc naturel d'admettre que les phénomènes de déshydratation, qui font subir aux composés terpéniques leurs premières transformations, sont des conséquences, directes ou indirectes, de la vaporisation produite par les parties vertes sous l'influence des radiations qu'elles absorbent.

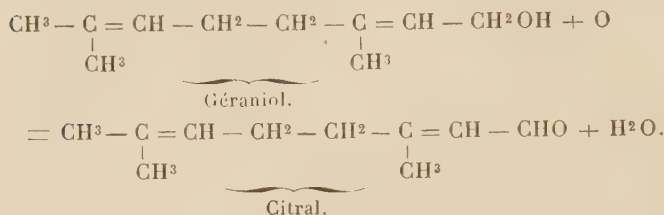
L'essence de feuilles d'oranger ⁽¹⁾ renferme une proportion notable d'éthers acétiques du linalol et du géraniol (environ 60 pour 100), ainsi que du linalol et du géraniol libres (20-25 pour 100). Par contre, le limonène y est contenu en assez faible quantité au début de la végétation. Lorsque les feuilles sont complètement développées et bien vertes, l'élimination d'eau n'a plus pour effet la formation d'éthers, mais bien celle de limonène droit. C'est ainsi qu'une essence préparée au moyen de feuilles ayant atteint leur maximum de coloration possédait un pouvoir rotatoire de $-1^{\circ}30'$ seulement, au lieu de -5° à -6° , pouvoir rotatoire de l'essence normale extraite d'un mélange de jeunes pousses et de feuilles. Ce faible pouvoir rotatoire ($-1^{\circ}30'$) indique l'augmentation sensible subie par la proportion de limonène.

Lorsque l'huile essentielle arrive dans la fleur, elle dévie vers la droite le plan de polarisation de la lumière, la proportion de limonène y est alors plus importante; au contraire, sa richesse en éther (15 pour 100) et sa richesse en alcool total (50 pour 100) sont moindres. La proportion du géraniol par rapport à celle du linalol semble avoir augmenté dans la fleur, ainsi que paraît l'indiquer le faible pouvoir rotatoire de la portion alcoolique que j'ai extraite au moyen de l'anhydride phtalique. Toutefois, la proportion du géraniol dans l'huile essentielle a diminué.

Lorsque les composés terpéniques, ayant continué à évoluer, se trouvent localisés dans l'écorce d'orange, la proportion de limonène devient considérable, en même temps que les alcools disparaissent à peu près complètement : le linalol a donné du limonène par déshydratation dans les parties où s'exerce activement la chlorova-

(1) CHARABOT et PILLET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIX, p. 853; t. XXI, p. 74.

porisation, le géraniol s'est converti en citral, d'après l'équation



dans les organes qui fixent énergiquement l'oxygène.

En résumé, les composés terpéniques appartenant au groupe du linalol subissent deux séries de transformations : la première, qui a pour siège les parties vertes de la plante, réalise par voie de déshydratation le passage des alcools à leurs éthers composés et, finalement, aux terpènes ; la deuxième, qui se manifeste surtout au moment où l'énergie respiratoire de la plante l'emporte sur le phénomène d'assimilation, conduit par voie d'oxydation au citral, aldéhyde correspondant au géraniol.

II^e PARTIE.

ALCOOLS TERPÉNIQUES SECONDAIRES, LEURS ÉTHERS, CÉTONES CORRESPONDANTES.

Dans ce qui précède, j'ai indiqué la série de transformations que subit le linalol au fur et à mesure que la plante se développe et que l'huile essentielle chemine à travers ses divers organes. Je vais maintenant envisager le cas d'alcools secondaires que l'on rencontre dans la nature à côté de leurs éthers et des cétones correspondantes. Après avoir donné quelques détails sur les méthodes d'analyse que j'ai appliquées, j'étudierai la genèse des com-

posés terpéniques appartenant au groupe du menthol, je mettrai ensuite en évidence la corrélation existant entre le mécanisme des transformations chimiques subies par ces corps et les phénomènes physiologiques caractéristiques des organes qui en sont les sièges. Pour corroborer les résultats obtenus, je montrerai l'influence d'une végétation active sur la formation des principes terpéniques dans *Artemisia absinthium*.

Méthodes d'analyse et de calcul.

J'ai eu à doser, pour effectuer la deuxième partie de mon Travail, des éthers composés, des alcools libres et des cétones.

Le dosage des éthers et le dosage des alcools s'effectuent comme lorsqu'il s'agit de l'acétate de linalyle et du linalol. Toutefois, pour calculer la proportion de menthol libre, le poids moléculaire de cet alcool étant 156, j'emploierai la formule $A = 156 \frac{E - e}{198 - 0,42 E}$.

Pour doser les cétones j'ai appliqué la méthode qui consiste à les transformer en alcools correspondants, par hydrogénation au moyen du sodium et de l'alcool, et à déterminer ensuite la proportion d'alcool contenu dans le nouveau produit. L'excès du nombre ainsi trouvé sur celui fourni par le dosage de l'alcool total dans le produit primitif, représente la quantité d'alcool obtenu par hydrogénation de la cétone.

Dans le cas particulier du dosage de la menthone, si l'on opère l'hydrogénation en employant la quantité de sodium correspondant à la quantité d'alcool mise en jeu, on arrive à des résultats un peu faibles. Le mode opératoire suivant m'a conduit à des nombres très concordants :

On dissout 7^{cc}-8^{cc} d'essence saponifiée dans 40^{cc} d'alcool, puis on ajoute, par petites portions, 5^{gr} de sodium. Lorsque ce métal est entièrement dissous, on verse le

produit dans un peu d'eau, on décante l'huile qui surnage, on la lave jusqu'à réaction neutre et on y dose l'alcool par la méthode connue.

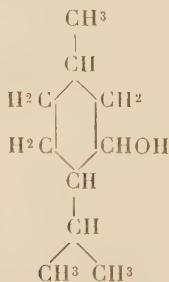
I. — GENÈSE DES CONSTITUANTS TERPÉNIQUES
DE L'ESSENCE DE MENTHA PIPERITA.

Modifications subies pendant la végétation.

COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ESSENCE DE MENTHE.

MM. Flückiger et Power ⁽¹⁾ ont annoncé, dans l'essence de menthe, la présence d'un terpène qu'ils n'ont point étudié, ainsi que celle d'une aldéhyde. Selon M. Tood ⁽²⁾ cette essence renfermerait, outre des traces d'aldéhydes ou de cétones non déterminées, un peu de carvone; mais ce fait n'a pas été rigoureusement établi. D'après MM. Andres et Andreeff ⁽³⁾, la portion de l'essence de menthe poivrée bouillant entre 160° et 170° contiendrait, à côté de terpènes $C^{10}H^{16}$, un hydrocarbure $C^{10}H^{18}$ qui serait identique au menthène provenant de la déshydratation du menthol.

La composition de l'essence de menthe d'Amérique a été fixée par le beau travail de MM. Power et Kleber ⁽⁴⁾. Cette essence renferme notamment : du *menthol*,



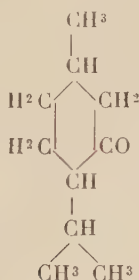
(1) FLÜCKIGER et POWER, *Jahresb.*, 1880, 1030.

(2) TOOD, *Chem. Zeit.*, t. IX, p. 1406.

(3) ANDRES et ANDREEFF, *D. chem. G.*, t. XXV, p. 609.

(4) POWER et KLEBER, *Pharm. Rundschau*, t. XII, p. 157.

principe connu depuis assez longtemps et dont la composition fut établie par Dumas; il s'y trouve partie à l'état libre, partie à l'état combiné avec l'acide acétique, l'acide valérianique et un acide $C^8H^{12}O^2$; de la *menthone*,



une portion terpénique et quelques autres principes qui y sont contenus en quantité moindre.

Ces résultats avaient été obtenus en opérant sur l'essence d'Amérique, mais il n'existait dans la littérature chimique aucune donnée analytique précise sur l'essence française. Or, on sait que les huiles essentielles d'origines diverses présentent souvent des différences très notables au point de vue de leur composition qualitative, ou tout au moins au point de vue de leur composition quantitative. Il importait donc, avant d'effectuer toute autre recherche, d'étudier l'essence de menthe indigène en vue de la détermination de la nature des acides combinés au menthol, de sa teneur en éthers, en menthol libre et en menthone.

Après saponification de l'huile essentielle au moyen de la quantité théorique de potasse alcoolique et addition d'eau, j'ai décanté le produit qui surnageait et enlevé les dernières traces d'essence en faisant passer la solution aqueuse à travers un filtre mouillé.

L'alcool a été chassé par distillation, la liqueur, concentrée, les acides organiques, déplacés par l'acide sulfu-

rique dilué et entraînés par un courant de vapeur d'eau. Cette dernière opération a été effectuée en adaptant au ballon un tube à distillation fractionnée, de façon à obtenir la totalité des acides en présence d'une faible quantité d'eau condensée.

Il s'est formé, au-dessus de l'eau recueillie, une petite couche huileuse que j'ai séparée. Le produit ainsi obtenu répandait l'odeur désagréable de l'acide valérianique. Le sel de sodium de cet acide, purifié par plusieurs cristallisations, a été transformé en sel d'argent. Le dosage de l'argent a donné des nombres concordant avec ceux qu'exige la théorie pour le valérianate. La solution aqueuse des acides volatils a été saturée incomplètement, puis soumise à un nouvel entraînement au moyen de la vapeur d'eau. J'ai pu séparer, après plusieurs cristallisations, un sel de sodium que j'ai transformé ensuite, par précipitation fractionnée, en sel d'argent. Celui-ci se présente sous la forme de belles aiguilles donnant, à l'analyse, des nombres concordant avec la formule $C^2H^3O^2Ag$.

L'essence de menthe française renferme donc, comme les essences anglaise et américaine, les éthers acétique et valérianique du menthol.

Les dosages des éthers, du menthol libre et de la menthone, effectués sur une série de produits authentiques, ont fourni les résultats consignés dans le Tableau suivant :

	I.	II.	III.	IV.
	Produit récolté en 1895.	Produit récolté en 1896.	Le même rectifié.	Produit récolté en 1896.
Densité à 18°	0,921	0,918	0,918	0,918
Pouvoir rotatoire à 18° ($l = 100^{mm}$)..	—6° 38'	—5° 54'	—7° 06'	—6° 40'
Éthers	9,5 %	10,0 %	9,8 %	7,1 %
Menthol libre	39,4	35,7	37,8	38,7
Menthol total	46,0	43,7	45,5	44,3
Menthone	9,0	8,8	9,6	8,9

MM. Power et Kleber ont obtenu, avec les essences exotiques, les nombres suivants :

	Menthe du Japon.	Menthe d'Amérique.	Menthe anglaise.
Densité à 18°.....	0,895 — 0,905	0,910 — 0,920	0,900 — 0,910
Pouvoir rotatoire ($l=100^{\text{mm}}$)	— 26° à — 37°	— 25° à — 33°	— 22° à — 31°
Éthers.....	3-7 $\frac{0}{0}$	4-15 $\frac{0}{0}$	4-8 $\frac{0}{0}$
Menthol total.....	60-77 $\frac{0}{0}$	45-60 $\frac{0}{0}$	58-67 $\frac{0}{0}$
Menthone.....	»	12-13 $\frac{0}{0}$	(¹)

La différence entre l'essence française et les produits exotiques réside, comme on le voit, dans les constantes physiques, et notamment dans le pouvoir rotatoire.

Modification de l'inflorescence de la menthe poivrée.

— Dans le Midi de la France, on désigne sous le nom de *menthe basiliquée* une menthe poivrée présentant la curieuse particularité de porter, à côté de tiges normales, d'autres tiges terminées, non pas par des rameaux floraux, mais par des espèces de grappes semblables aux sommités fleuries d'*Ocimum basilicum* L. après la chute des pétales. Ce phénomène s'observe fréquemment dans les champs de menthe poivrée.

L'examen microscopique (²) a permis de constater la présence d'une huile brune dans la partie modifiée, tandis que la tige ordinaire laisse suinter une huile incolore.

Le même pied porte fréquemment, à la fois, plusieurs tiges normales et plusieurs tiges modifiées.

En faisant une section au point où prend naissance la partie transformée, on observe au microscope une piqûre d'insecte. On constate aussi l'atrophie des organes de reproduction de la plante sous l'influence du parasitisme : les sommités modifiées ne fleurissent pas, elles semblent

(¹) M. Umney a trouvé 9-12 pour 100 de menthone dans l'essence de menthe anglaise.

(²) L'examen microscopique a été fait par M. Ebray, à qui j'adresse tous mes remerciements.

porter des graines, mais on n'y rencontre, en réalité, que des groupements de feuilles avortées.

La cause qui modifie d'une façon aussi curieuse l'inflorescence de la menthe poivrée, ou plus exactement, qui fait subir à cette plante une sorte de castration, étant déterminée, il était du plus haut intérêt, au point de vue des recherches qui seront exposées plus loin, d'examiner l'huile essentielle élaborée par les plants accidentellement transformés.

J'ai distillé séparément un petit lot de plantes provenant d'un champ dévasté par la maladie signalée. L'huile essentielle ainsi obtenue était douée d'une odeur très commune. *Elle déviait vers la droite le plan de polarisation de la lumière*, tandis que l'essence extraite des plantes normales est lévogyre.

L'analyse de ce produit m'a donné les résultats suivants :

Densité à 18°.....	0,924
Pouvoir rotatoire (épaisseur 100 ^{mm}).....	+ 7°
Éthers.....	8,2 0/0
Menthol total.....	41 0/0
Menthone.....	3 0/0

L'essence IV étudiée dans ce qui précède, provenait de plantes saines cultivées dans un champ voisin de celui qui m'a fourni mon échantillon d'essence dite *basiliquée*.

J'ai fractionné les deux produits sous la pression normale et étudié, comparativement, les pouvoirs rotatoires des diverses fractions correspondantes :

Essence normale.

I.	Avant	195°.....	6,5 0/0 déviant de	— 5° 30'
II.	»	195-200.....	11,6	» — 4
III.	»	200-205.....	8,4	» — 1 36
IV.	»	205-208.....	7,9	» + 2 10
V.	»	208-215.....	37,2	» + 1 38
VI.	»	215-222.....	12,5	» + 0 34
VII.	Résidu.....	13,0	»	— 13 42

Essence basiliquée.

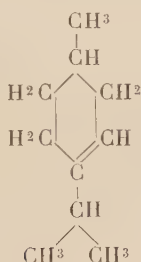
I.	Avant	$_{0}195^{\circ}$	4,0 %	déviant de	$+7^{\circ}$
II.	»	195-200.....	8,5	»	$+10-10$
III.	»	200-205.....	17,3	»	$+15-30$
IV.	»	205-208.....	10,6	»	$+19-40$
V.	»	208-215.....	37,4	»	$+12-34$
VI.	»	215-222.....	6,9	»	$+4$
VII.	Résidu.....		13,8	»	-14

On remarque que les pouvoirs rotatoires des fractions correspondantes varient dans le même sens.

En résumé, *l'inflorescence de la menthe poivrée est susceptible d'être modifiée sous l'influence d'une piqûre d'insecte; l'essence élaborée est alors dextrogyre, sa densité est plus élevée, enfin, et c'est là le point sur lequel je tiens à insister tout particulièrement, sa teneur en menthone est notablement plus faible que dans le cas d'une essence normale.*

COMPOSITION DE L'ESSENCE DE MENTHE A DIVERS STADES
DU DÉVELOPPEMENT DE LA PLANTE.

Avant d'exposer les résultats de mes expériences, il n'est pas sans intérêt de faire remarquer que le menthène,



hydrocarbure provenant de la déshydratation du menthol, est si peu abondant dans l'essence de *Mentha piperita* que sa présence n'a pu être démontrée avec certitude; cette constatation mérite d'être rapprochée du fait que le menthol se déshydrate assez difficilement.

Le travail que je me propose de développer a porté sur quatre essences originaires d'un même champ du Midi de la France et extraites aux divers stades du développement de la plante.

I. Un premier produit provient de plantes ne dépassant guère 50^{cm} de hauteur. Les grappes florales étaient formées au moment où la coupe a été effectuée, mais les boutons n'avaient pas encore fait leur apparition.

En distillant 33^{kg} de semblables plantes, vers le milieu du mois de juillet, on a obtenu 50^{gr} d'essence, ce qui correspond à un rendement de 0,1515 pour 100.

II. On a coupé ensuite 128^{kg} de menthe poivrée au moment où les boutons commençaient à apparaître et l'on a séparé les inflorescences d'avec les autres parties de la plante. On a obtenu ainsi :

a. 117^{kg} de tiges ne portant plus que des feuilles qui ont donné 135^{gr} d'huile essentielle, soit un rendement de 0,1239 pour 100;

b. 11^{kg} de grappes florales qui ont fourni 48^{gr} d'essence, ce qui correspond à un rendement de 0,2829 pour 100.

On voit que la plante entière aurait donné 0,1430 pour 100 comme rendement en essence, soit à peu près le même que les plantes provenant de la coupe précédente.

III. Le 7 août, une troisième coupe a été effectuée; les plantes étaient alors en fleurs et avaient atteint leur développement normal (60^{cm}-80^{cm} de hauteur). Dans l'intervalle, un grand nombre de tiges avaient subi, par suite d'une piqûre d'insecte, la modification que j'ai signalée plus haut.

Pour écarter toute cause accidentelle de métamorphose des principes constitutifs de l'huile essentielle, les tiges modifiées ont été soigneusement écartées. Le rendement en essence s'est élevé à 0,1960 pour 100; il a donc subi un léger accroissement.

Les constantes physiques des huiles essentielles pré-

parées dans les conditions que je viens d'indiquer étaient les suivantes :

	Essence extraite avant la formation des boutons.	Essence extraite après la formation des boutons.		Essence extraite de plantes en fleurs.
		<i>a.</i> Feuilles.	<i>b.</i> Inflo- rescences.	
Densité à 18°....	0,9025	0,9016	0,9081	0,9200
Pouvoir rotatoire à 18°.....	—24° 10'	—26°	—20° 15'	—2° 37'
Pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$.	—26°,78	—28°,83	—22°,29'	—2°,84

On voit que la densité de l'essence augmente et que le pouvoir rotatoire diminue considérablement pendant le développement de la plante. En outre, l'essence extraite de feuilles possède une densité plus faible et un pouvoir rotatoire plus élevé que l'essence retirée des inflorescences.

Éthers du menthol. — Le dosage des éthers du menthol a conduit aux résultats suivants :

I. *Essence extraite avant l'apparition des boutons.*

	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence.....	3 ^{gr} , 109	3 ^{gr} , 012	»
Potasse demi-normale con- sommée.....	1 ^{cc} , 1	1 ^{cc} , 2	»
Coefficient de saponifica- tion.....	9,9	11,1	»
Éther (calculé en acétate de menthyle).....	3,5 0/0	3,9 0/0	3,7 0/0
Menthol combiné.....	»	»	2,9 0/0

II. *Essences extraites de plantes portant des boutons.*

a. Plantes débarrassées des inflorescences.

	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence.....	2 ^{gr} , 537	2 ^{gr} , 856	»
Potasse demi-normale con- sommée.....	2 ^{cc} , 6	3 ^{cc} , 0	»

	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.	Moyenne
Coefficient de saponification	28,7	29,3	»
Éther (calculé en acétate de menthyle).....	10,2 0/0	10,4 0/0	10,3 0/0
Menthol combiné	»	»	8,1 0/0

b. Inflorescences seules.

	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence	3 ^{gr} , 102	2 ^{gr} , 982	»
Potasse demi-normale consommée.....	2 ^{cc} , 3	2 ^{cc} , 25	»
Coefficient de saponification.....	20,8	21,5	»
Éther (calculé en acétate de menthyle).....	7,4 0/0	7,6 0/0	7,5 0/0
Menthol combiné.....	»	»	5,9 0/0

Il est facile, connaissant les poids d'essence fournis par les feuilles d'une part, par les inflorescences d'autre part, de calculer quelle eût été la teneur en éther de l'huile essentielle obtenue en distillant la plante entière :

$$\frac{135 \times 10,3 + 48 \times 7,5}{183} = 9,6 \text{ 0/0,}$$

ce qui correspond à 7,6 0/0 de menthol combiné.

III. *Essence extraite de plantes en fleurs et complètement développées.*

	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.	Moyenne.
Poids d'essence.....	1 ^{gr} , 927	2 ^{gr} , 980	»
Potasse demi-normale consommée.....	2 ^{cc} , 1	3 ^{cc} , 2	»
Coefficient de saponification.....	30,5	30,1	»
Éther (calculé en acétate de menthyle).....	10,8 0/0	10,5 0/0	10,7 0/0
Menthol combiné.....	»	»	8,4 0/0

D'après ces résultats, *l'essence de menthe s'enrichit*

en éthers du menthol pendant que la plante se développe. Mais, cette augmentation de la proportion d'éthers ne se produit que dans la feuille; aussitôt que les grappes florales apparaissent, une partie de l'huile essentielle y émigre et, par suite des réactions particulières qui s'opèrent dans la fleur, réactions dont je rechercherai bientôt la nature, la proportion de menthol combiné diminue sensiblement dans cette partie du végétal.

Il en résulte que l'enrichissement en éthers de l'ensemble des huiles essentielles réparties entre les divers organes de la menthe poivrée, très rapide pendant les premières phases de la végétation, devient de plus en plus lent, au fur et à mesure que les sommités se développent et que la floraison approche.

En résumé, j'arrive à une conclusion analogue à celle des études qui précèdent, à savoir :

L'éthérification a pour siège les parties vertes de la plante.

Menthol libre et menthol total. — Contrairement à ce qui a lieu lorsqu'il s'agit du linalol, le dosage du menthol par éthérification et saponification ultérieure donne des résultats rigoureux, à cause de la stabilité de cet alcool. Voici les nombres que j'ai obtenus :

	1 ^{re} acétylation.	2 ^e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée..	3 ^{gr} , 100	4 ^{gr} , 244	"
Potasse demi-normale consommée.....	16 ^{cc} , 65	23 ^{cc} , 1	"
Coefficient de saponification du produit acétylé..	150,4	152,4	151,4
Teneur en éther du produit acétylé.....	"	"	53,5 ⁰ / ₀
Menthol libre dans l'essence primitive.....	"	"	44,3 ⁰ / ₀
Menthol total.....	"	"	47,2 ⁰ / ₀
C.			4

II. *Essences extraites de plantes portant des boutons.*

a. Plantes débarrassées des inflorescences.

	1 ^{re} acétylation.	2 ^e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée..	2 ^{gr} , 588	3 ^{gr} , 313	"
Potasse demi-normale consommée.....	15 ^{cc} , 05	19 ^{cc} , 15	"
Coefficient de saponification du produit acétylé..	162,8	161,9	162,4
Teneur en éther du produit acétylé.....	"	"	57,4 0/0
Menthol libre dans l'essence primitive.....	"	"	42,2 0/0
Menthol total.....	"	"	50,3 0/0

b. Inflorescences seules.

	1 ^{re} acétylation.	2 ^e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée..	3 ^{gr} , 504	3 ^{gr} , 152	"
Potasse demi-normale consommée.....	14 ^{cc} , 9	13 ^{cc} , 7	"
Coefficient de saponification du produit acétylé.	119,0	121,7	120,3
Teneur en éther du produit acétylé.....	"	"	42,1 0/0
Menthol libre dans l'essence primitive.....	"	"	29,9 0/0
Menthol total.....	"	"	35,8 0/0

Si l'on avait distillé la plante tout entière, on aurait obtenu une essence renfermant :

Menthol libre.....	39 0/0
Menthol total.....	46,6 0/0

III. *Essence extraite de plantes fleuries et complètement développées.*

	1 ^{re} acétylation.	2 ^e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée..	2 ^{gr} , 158	2 ^{gr} , 503	"
Potasse demi-normale consommée.....	10 ^{cc} , 45	12 ^{cc} , 25	"
Coefficient de saponification du produit acétylé.	135,3	137,0	136,3

	1 ^{re} acétylation.	2 ^e acétylation.	Moyenne.
Teneur en éther du produit acétylé.....	"	"	48,2 ⁰ / ₀
Menthol libre dans l'essence primitive.....	"	"	32,1 ⁰ / ₀
Menthol total.....	"	"	40,3 ⁰ / ₀

On voit que, pendant la végétation, la proportion de menthol libre diminue d'une façon suffisamment sensible pour que, malgré l'augmentation de la proportion de menthol combiné, la richesse totale en menthol devienne de plus en plus faible.

Lorsque l'huile essentielle abandonne la feuille pour se localiser dans la fleur, on y voit diminuer, non seulement la proportion de menthol libre, mais encore celle de menthol à l'état d'éther. L'appauvrissement d'une essence de menthe en menthol est un phénomène connexe du développement des inflorescences.

Je me bornerai, pour le moment, à noter ce fait, pour y revenir lorsque j'aurai montré dans quel sens varie, pendant la végétation, la richesse de l'essence en menthone.

Menthone. — La menthone a été dosée à l'aide de la méthode décrite plus haut et a fourni les résultats ci-après :

I. *Essence extraite avant l'apparition des boutons.*

	1 ^{re} hydrogénéation.	2 ^e hydrogénéation.	Moyenne.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée.....	2 ^{gr} , 113	2 ^{gr} , 005	"
Potasse demi-normale consommée.....	12 ^{cc} , 7	12 ^{cc} , 25	"
Coefficient de saponification.....	168, 1	171, 5	169, 8
Coeff. de sapon. correspondant à la menthone.	"	"	18, 4
Menthone dans l'essence primitive.....	"	"	5,2 ⁰ / ₀

II. Essences extraites de plantes portant des boutons.

a. Plantes débarrassées des inflorescences.

	1 ^{re} hydrogénéation.		2 ^e hydrogénéation.	Moyenne.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée.....	3 ^{gr} ,006	1 ^{gr} ,930	2 ^{gr} ,205	"
Potasse demi-normale consommée.....	19 ^{cc} ,15	11 ^{cc} ,5	14 ^{cc} ,0	"
Coefficient de saponification.....	178,4	177,0	177,7	177,7
Coeff. de sapon. correspondant à la menthone.	"	"	"	15,3
Menthone dans l'essence primitive.....	"	"	"	4,2 ⁰ / ₁₀

b. Inflorescences seules.

	1 ^{re} hydrogénéation.	2 ^e hydrogénéation.	Moyenne.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée.....	0 ^{gr} ,877	3 ^{gr} ,200	"
Potasse demi-normale consommée.....	5 ^{cc} ,6	20 ^{cc} ,3	"
Coefficient de saponification.....	178,7	177,8	178,3
Coeff. de sapon. correspondant à la menthone.	"	"	58,0
Menthone dans l'essence primitive.....	"	"	16,7 ⁰ / ₁₀

L'essence qu'on aurait obtenue en distillant en même temps la plante tout entière contiendrait, d'après les résultats ci-dessus :

Menthone..... 7,5 ⁰/₁₀

III. Essence extraite de plantes en fleurs et complètement développées.

	1 ^{re} hydrogénéation.	2 ^e hydrogénéation.	Moyenne.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée.....	1 ^{gr} ,122	2 ^{gr} ,015	"

	1 ^{re} hydrogé- nation.	2 ^e hydrogé- nation.	Moyenne.
Potasse demi-normale con- sommée.....	6 ^{cc} , 85	12 ^{cc} , 45	"
Coefficient de saponification...	171,0	173,4	172,2
Coefficient de saponification correspondant à la menthone.	"	"	36,0
Menthone dans l'essence pri- mitive.....	"	"	10,2 0/0

Ainsi, aussitôt que les grappes florales se dessinent, la menthone fait son apparition.

Cette cétone devient de plus en plus abondante, au fur et à mesure que la plante se développe et fleurit. Tandis qu'on n'en trouve guère que 5,2 pour 100 avant la formation des boutons, sa proportion atteint 7,5 pour 100 lorsque ceux-ci apparaissent et 10,2 pour 100 à l'époque de la floraison.

En outre, *l'huile essentielle extraite des plantes privées, autant que possible, de leurs inflorescences, ne renferme que de faibles quantités de menthone; au contraire, l'essence retirée des inflorescences, même au début de leur formation, en contient une quantité notable.*

Conclusions.

Les résultats que je viens d'énumérer vont me permettre de formuler des conclusions relatives au mécanisme suivant lequel les composés terpéniques se modifient dans la menthe poivrée. Il importe, pour cela, d'envisager ces résultats dans leur ensemble.

Au début de la végétation de la menthe, l'essence est riche en menthol, mais une faible proportion de cet alcool se trouve à l'état combiné; la menthone n'y existe encore qu'en minime quantité. Au fur et à mesure que les parties vertes se développent, la proportion d'alcool combiné augmente, comme je l'ai déjà indiqué pour d'autres alcools

dans la première partie de ce travail et comme j'aurai l'occasion de le faire remarquer plus loin pour d'autres cas encore.

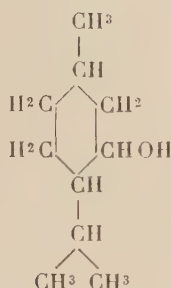
Cet enrichissement de l'essence en éthers n'a lieu, en réalité, que dans les feuilles. Au contraire, lorsque l'huile essentielle, accomplissant son évolution, émigre vers les sommités fleuries, elle devient plus pauvre en éthers. Toutefois, le résultat se traduit finalement, dans l'ensemble de l'essence contenue dans le végétal, par une augmentation de la teneur totale en éthers, à cause du développement relativement considérable que prennent les parties vertes.

La proportion de menthone, très faible au début de la formation des grappes florales, augmente constamment pendant le développement de celles-ci, en même temps que diminue la richesse en menthol total, et la somme des quantités relatives de ces deux principes reste sensiblement constante. Ainsi, l'essence extraite de plantes systématiquement privées de leurs inflorescences ne renferme qu'une faible quantité de menthone, mais elle est très riche en menthol libre et en éthers. Au contraire, l'essence préparée au moyen des pousses florales, même jeunes, contient une proportion notable de menthone et des quantités relativement faibles de menthol libre et d'éthers.

En un mot, la formation des éthers du menthol a pour siège les parties vertes de la plante, tandis que la menthone prend naissance plus spécialement dans la fleur. Ce dernier point se trouve, d'ailleurs, corroboré par le fait signalé plus haut, à savoir : si la menthe poivrée se trouve modifiée par une piqûre d'insecte de façon à subir une sorte de castration, on voit disparaître, en même temps que les fleurs, la majeure partie de la menthone.

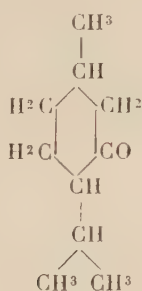
A la suite de ces observations, le mécanisme des transformations qui se produisent chez la plante apparaît nettement :

Le menthol,



ayant pris naissance pendant la formation des parties vertes de la plante, s'éthérifie partiellement dans les feuilles, l'éthérification se manifestant ici encore comme une conséquence du phénomène de chlorovaporisation.

On sait que, sous l'influence des agents oxydants, le menthol donne la cétone correspondante ou menthone,



Or, lorsque les sommités portant des boutons et plus tard des fleurs se forment, une certaine quantité d'essence s'y accumule et le menthol, tant à l'état libre qu'à l'état combiné, s'y convertit en menthone par oxydation.

Ces conclusions concordent parfaitement avec les récentes et fort intéressantes observations physiologiques de M. Curtel ⁽¹⁾ à savoir : au fur et à mesure du dévelop-

(¹) CURTEL, *Ann. des Sciences naturelles*, 8^e série. Bot., t. VI, p. 221.

pement de la fleur, les fonctions de la feuille disparaissent en elle, l'assimilation s'affaiblit ou s'annule, la transpiration devient moindre, les réactions intérieures changent de nature, l'énergie des oxydations internes se manifeste.

II. — INFLUENCE D'UNE VÉGÉTATION ACTIVE SUR LA FORMATION DE LA THUYONE ET DU THUYOL.

Il résulte des travaux qui précèdent que les métamorphoses des composés terpéniques s'effectuent en deux phases bien distinctes correspondant aux deux phases principales de la végétation :

La première est celle de l'élaboration des alcools terpéniques et de leur transformation, par élimination des éléments de l'eau, soit en éthers composés, soit à la fois, lorsqu'il s'agit d'alcools se déshydratant facilement, en éthers et en terpènes. Ces transformations, avons-nous vu, ont pour siège les organes pourvus de chlorophylle et correspondent à la période de développement des parties vertes, période d'assimilation active.

La deuxième phase coïncide avec la période de la vie de la plante pendant laquelle l'énergie respiratoire l'emporte sur le phénomène d'assimilation. La quantité d'oxygène fixée par les tissus est alors très sensible et, par oxydation, les alcools terpéniques primaires se transforment en aldéhydes, les alcools secondaires en cétones correspondantes.

J'ai pensé que, si cette manière de voir est exacte et si ces conclusions sont générales, à une période active du développement des parties vertes doit correspondre, dans une plante vivace élaborant une nouvelle quantité d'huile essentielle au cours de ce phénomène, une augmentation de la proportion des composés alcooliques et des éthers.

Il s'agissait donc d'étudier une plante qui, après une longue période de végétation lente, se développât rapide-

ment et élaborât, pendant ce prompt accroissement, une quantité notable d'huile essentielle. Cette condition était, en effet, nécessaire pour que la quantité de composés terpéniques formés fût plus abondante que la quantité de ces mêmes substances modifiée dans les organes doués d'une puissante énergie respiratoire. L'*Artemisia absinthium* L., comme je vais le montrer, se prête très bien à cette étude.

PRINCIPES CONSTITUTIFS DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ARTEMISIA
ABSINTHIUM L.

M. Wright ⁽¹⁾ a signalé dans l'essence d'absinthe un terpène bouillant à 150° et un autre hydrocarbure distillant à 170°-180°. M. Semmler y a découvert une cétone de la formule $C^{10}H^{16}O$ dont l'identité chimique avec la thuyone (tanacétone) ⁽²⁾, qui se trouve notamment dans les essences de tanaïsie (*Tanacetum vulgare* L.) et de thuya (*Thuya occidentalis* L.), fut d'abord contestée, puis établie d'une façon certaine grâce à l'étude approfondie de ses dérivés. Enfin, plus récemment, les chimistes de MM. Schimmel et Cie ⁽³⁾ ont repris l'étude de l'essence d'absinthe et montré que ce produit renferme : probablement des traces de pinène $C^{10}H^{16}$, un peu de phellandène $C^{10}H^{16}$, de la thuyone (tanacétone) $C^{10}H^{16}O$, en proportion notable, les éthers acétique, valérianique et palmitique du thuyol, alcool correspondant à la thuyone (17,6 pour 100 calculés en acétate), du thuyol, $C^{10}H^{18}O$, à l'état libre (10,3 pour 100), enfin du cadinène, $C^{15}H^{24}$.

La thuyone (tanacétone) posséderait, d'après les récentes recherches de M. Semmler ⁽⁴⁾ la formule de consti-

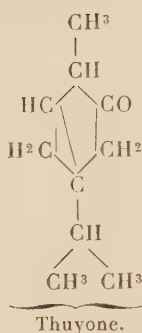
(1) WRIGHT, *Pharm. Journ.*, 3^e série, t. V, p. 233.

(2) SEMMLER, *D. chem. G.*, t. XXVII, p. 895.

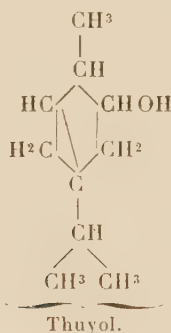
(3) SCHIMMEL, *Bull. semestriel*, p. 48; avril 1897.

(4) SEMMLER, *D. chem. G.*, t. XXXIII, p. 275.

tution suivante :



Par hydrogénation, au moyen du sodium et de l'alcool, elle donne naissance à l'alcool secondaire correspondant, le thuyol (alcool tanacétylique),



identique, d'ailleurs, avec l'alcool $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ qui existe à l'état naturel dans l'*Artemisia absinthium* L.

En résumé, l'essence d'absinthe renferme notamment : une cétone, l'alcool correspondant et des éthers de cet alcool. Elle rentre donc dans la catégorie des substances que je m'étais proposé d'étudier dans ce Chapitre. En outre, les rendements en essence fournis par l'*Artemisia absinthium* L. augmentent très rapidement pendant la phase de végétation active; cette plante se prête donc parfaitement à la vérification annoncée plus haut.

VARIATIONS SUBIES PAR LA COMPOSITION DE L'ESSENCE D'ARTEMISIA
ABSINTHIUM PENDANT LA PÉRIODE DE VÉGÉTATION ACTIVE.

Le 8 juin 1899, après une période pendant laquelle les plantes ne s'étaient développées que très lentement, j'ai fait préparer un échantillon d'huile essentielle; le rendement a été de 0,1429 pour 100.

Environ un mois après, le 12 juillet, la végétation avait atteint son maximum d'activité; j'ai fait préparer alors, avec des plantes provenant du même champ situé dans les environs de Choisy-le-Roi, un nouvel échantillon d'essence; le rendement s'est élevé à 0,2450 pour 100.

Ainsi, pendant la période de végétation active, non seulement le poids de chaque plante a augmenté sensiblement, mais encore la proportion relative d'huile essentielle a presque doublé.

Cette remarque faite, je vais aborder l'étude chimique des deux produits préparés dans les conditions que je viens de préciser.

Leurs densités à la température de 24° étaient :

Celle de l'essence extraite le 8 juin.....	0,9307
» le 12 juillet.....	0,9253

Éthers du thuyol. — Les éthers du thuyol ont été dosés par saponification. Ici, le titrage de l'excès de potasse à la fin de l'opération est assez pénible à cause de la coloration extrêmement intense des produits. Je suis arrivé néanmoins à des résultats exacts en ayant soin de les contrôler de la façon suivante : la teneur en éther étant déterminée d'une façon approximative par une première série de dosages, je recommençais l'opération. Après avoir saponifié des poids déterminés d'essences, je calculais (en supposant exactes les teneurs en éthers trouvées dans la première série d'analyses) le nombre n de centimètres cubes de potasse demi-normale en excès, puis je versais $n - 0,5$ cen-

timètres cubes d'acide sulfurique demi-normal. Dans ces conditions, la potasse en excès n'était pas entièrement neutralisée; en laissant l'huile essentielle se rassembler — ce qui exigeait un temps assez long — je pouvais constater que la liqueur aqueuse était encore colorée en rouge par la phtaléine, je versais alors 0^{cc},1 d'acide sulfurique, je laissais reposer à nouveau, et ainsi de suite jusqu'à neutralisation complète.

Voici les résultats que j'ai obtenus dans la seconde série d'analyses :

Essence extraite le 8 juin.

	I.	II.	Moyenne.
Poids d'essence.....	3 ^{gr} ,623	2 ^{gr} ,522	"
Potasse demi-normale consommée.	3 ^{cc} ,7	2 ^{cc} ,4	"
Coefficient de saponification.....	28,6	26,6	27,6
Éther (calculé en acétate).....	"	"	9,7 ⁰ / ₀
Thuyol combiné.....	"	"	7,6 ⁰ / ₀

Essence extraite le 12 juillet.

	I.	II.	Moyenne.
Poids d'essence.....	2 ^{gr} ,955	2 ^{gr} ,402	"
Potasse demi-normale consommée.	3 ^{cc} ,8	3 ^{cc} ,3	"
Coefficient de saponification.....	36,0	38,4	37,2
Éther (calculé en acétate).....	"	"	13,1 ⁰ / ₀
Thuyol combiné.....	"	"	10,3 ⁰ / ₀

On voit que, pendant la période de végétation active, l'huile essentielle s'enrichit, d'une façon sensible, en éthers du thuyol.

Si l'on tient compte, en outre, de l'augmentation subie par la proportion d'essence contenue dans la plante, on arrive à cette conclusion que l'éthérification du thuyol s'est opérée assez rapidement pendant le développement d'*Artemisia absinthium*.

Remarquons encore, en passant, que l'huile essentielle d'absinthe récoltée dans les environs de Paris est moins

riche en éthers que l'essence américaine, puisque cette dernière en renferme 17,6 pour 100.

Thuyol et thuyone.

Dosage du thuyol. — Le dosage du thuyol a été effectué par acétylation et saponification successives. Pour déterminer les proportions d'éther contenues dans les produits acétylés j'ai dû observer les précautions indiquées plus haut. Je résume ci-dessous les résultats auxquels j'ai été conduit :

Essence extraite le 8 juin.

	1 ^{re} acétylation.	2 ^e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée..	3 ^{gr} ,656	3 ^{gr} ,227	"
Potasse demi-normale consommée	7 ^{cc} ,85	6 ^{cc} ,7	"
Coefficient de saponification du produit acétylé.	60,1	58,1	59,1
Teneur en éther du produit acétylé.....	"	"	20,7 ⁰ / ₁₀
Thuyol libre dans l'essence primitive.....	"	"	9,0 ⁰ / ₁₀
Thuyol total.....	"	"	16,6 ⁰ / ₁₀

Essence extraite le 12 juillet.

	1 ^{re} acétylation.	2 ^e acétylation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée..	4 ^{gr} ,888	3 ^{gr} ,701	"
Potasse demi-normale consommée	12 ^{cc} ,0	9 ^{cc} ,3	"
Coefficient de saponification du produit acétylé.	68,7	70,3	69,5
Teneur en éther du produit acétylé.....	"	"	24,3 ⁰ / ₁₀
Thuyol libre dans l'essence primitive.....	"	"	9,2 ⁰ / ₁₀
Thuyol total.....	"	"	19,5 ⁰ / ₁₀

Nous voyons déjà que *la proportion de thuyol libre reste constante*, c'est-à-dire que la quantité de thuyol qui

prend naissance au cours de la végétation compense à peu près exactement la quantité de thuyol qui se métamorphose.

Dosage de la thuyone. — Le dosage de la thuyone a été effectué comme lorsqu'il s'est agi de la menthone, en ayant soin, cependant, d'employer des proportions d'alcool et de sodium quatre fois plus fortes. Ici, malgré les précautions prises, malgré la multiplicité des dosages, les résultats sont un peu incertains à cause de la coloration extrêmement intense du produit, coloration qui est communiquée à la portion aqueuse du liquide et qui rend difficilement perceptible le changement de teinte de l'indicateur. Toutefois, les différences observées avec les deux produits se trouvent être toujours dans le même sens, de sorte qu'il n'est permis de conclure, sinon sur les richesses absolues des essences analysées en thuyone, du moins sur leurs richesses relatives. D'ailleurs, ces conclusions vont être corroborées par une autre étude.

Voici les résultats de l'analyse qui m'a paru présenter le plus de garantie :

	Essence extraite	
	le 8 juin.	le 12 juillet.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée.....	2 ^{gr} , 045	2 ^{gr} , 185
Potasse demi-normale consommée.....	14 ^{cc} , 7	14 ^{cc} , 6
Coefficient de saponification.....	201, 2	187, 1
Coefficient de saponification correspondant à la thuyone.....	142, 1	117, 6
Thuyone dans l'essence primitive..	43, 1 0/0	35, 0 0/0

Donc, pendant la période de végétation active, une partie du thuyol qui prend naissance se transforme bien en thuyone (¹), mais cette transformation est moindre que pendant la période de végétation lente, de

(¹) En effet, le calcul montre que la proportion de thuyone exprimée par rapport au poids de la plante va en croissant.

sorte que la proportion de thuyone, exprimée en centièmes de l'essence, a diminué.

Vérification des résultats des dosages du thuyol et de la thuyone. — Il importait de vérifier les résultats que je viens d'exposer en analysant, dans les deux cas, les fractions correspondant à la thuyone et au thuyol.

Les deux essences, soumises à la distillation fractionnée, après saponification des éthers, ont donné :

	Essence			
	extraite le 8 juin.		extraite le 12 juillet.	
	Poids.	Pouvoir rotatoire.	Poids.	Pouvoir rotatoire.
I. Fraction bouillant au-dessous de 200°.	19,1 ^{gr}	"	18,7 ^{gr}	"
II. Fraction bouillant de 200°-202°....	25,5	+30°32'	20,5	+29°30'
III. Fraction bouillant de 202°-208°....	19,3	+29°22'	20,4	+28°19'
IV. Fraction bouillant de 208°-215°....	4,4	"	4,5	"
V. Fraction bouillant de 215°-220°....	huile bleue		huile bleue	

J'ai analysé, en vue de la détermination des proportions de thuyone et de thuyol, les fractions 200-202°, 202-208° et 208-215°. Voici les résultats que j'ai obtenus :

	Essence			
	extraite le 8 juin.		extraite le 12 juillet.	
	Thuyone.	Thuyol.	Thuyone.	Thuyol.
Fraction 200-202°.	92,1 ^{0/0}	"	91,3 ^{0/0}	"
Fraction 202-208°.	75,1 ^{0/0}	14 ^{0/0}	73,7 ^{0/0}	17,2 ^{0/0}
Fraction 208-215°.	"	83,5 ^{0/0}	"	85,1 ^{0/0}

Ces analyses montrent encore que le premier produit renferme moins de thuyol et plus de thuyone que le second.

Comparaison entre les pouvoirs rotatoires de la thuyone et du thuyol. — Je me suis proposé de rechercher

si le pouvoir rotatoire de la thuyone se modifie au cours de la végétation et de comparer l'activité optique de cette cétone à celle du thuyol correspondant.

A cet effet, j'ai purifié la thuyone en passant par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique. Celle-ci s'obtient, comme on sait, en agitant un mélange de deux volumes de thuyone, deux volumes de solution concentrée de bisulfite de sodium et trois volumes d'alcool à 95°; après quelques jours de repos, on refroidit le mélange, on essore le précipité formé et on le lave à l'éther; ainsi purifiée la combinaison bisulfitique est traitée par la soude et soumise à l'action d'un courant de vapeur d'eau.

Les thuyones extraites des deux essences étudiées possédaient les pouvoirs rotatoires $+40^{\circ}40'$ et $+40^{\circ}38'$.

Donc, le pouvoir rotatoire de la thuyone ne se modifie pas pendant la végétation.

J'ai isolé le thuyol des impuretés qui l'accompagnaient au moyen de la méthode préconisée par M. Haller pour l'extraction des alcools terpéniques. Le mode opératoire que j'ai employé est analogue à celui qui se trouve décrit plus haut à propos de l'extraction du linalol. Le pouvoir rotatoire du thuyol ainsi purifié est de $+53^{\circ}$.

On voit que le thuyol possède un pouvoir rotatoire plus élevé que la cétone correspondante, comme cela a lieu, d'ailleurs, pour le menthol.

Conclusions.

Je vais montrer que les résultats de cette étude concordent parfaitement avec les conclusions formulées dans ce qui précède au sujet de la formation des éthers et des cétones terpéniques.

Pendant la période considérée, période de végétation active, on a vu, non seulement le poids de la plante augmenter considérablement, mais encore la proportion relative d'huile essentielle atteindre une valeur presque double de

sa valeur au premier stade. Une quantité notable de thuyol a pris naissance. La vive lumière, en même temps qu'elle a diminué l'activité respiratoire, a augmenté l'énergie de la fonction assimilatoire. Les deux effets ont alors concordé pour que la résultante des deux fonctions fût en faveur de l'assimilation. La quantité d'oxygène fixée par la plante est alors devenue insuffisante pour transformer en thuyone une proportion de thuyol aussi importante que durant la période de végétation lente. Il en résulte que la proportion de thuyone, exprimée par rapport à 100 parties d'essence, est plus faible au second stade qu'au premier. Au contraire, la proportion de thuyol augmente pendant la période de végétation active. Quant à l'éthérification, elle suit la marche normale (¹).

En résumé, pendant la période de végétation active, du thuyol continue à prendre naissance en quantité notable. Ce thuyol se transforme partiellement en éthers, par un mécanisme sur lequel j'ai déjà insisté, et en thuyone par oxydation. Toutefois, la proportion de thuyol qui, pendant la période considérée, se convertit en thuyone, étant moindre que dans la phase précédente, on voit bien augmenter la quantité totale de thuyone dans la plante, mais sa proportion dans l'huile essentielle diminue.

Cet ensemble d'observations a mis en lumière la nature des réactions qui président aux variations subies par les huiles essentielles renfermant, en même temps que des alcools terpéniques (à l'état libre et à l'état d'éthers), les cétones correspondant à ces alcools.

(¹) Pour obtenir des différences sensibles entre les deux produits étudiés, je me suis adressé à des plantes cultivées dans les environs de Paris où la transition entre l'hiver et l'été est à la fois plus brusque et plus sensible que dans le Midi de la France et où, en conséquence, à une période de végétation lente, pendant laquelle les principes immédiats se transforment énergiquement, succède brusquement une période de végétation extrêmement active.

Je ferai remarquer, en terminant ce Chapitre, que les conclusions qui y sont formulées concordent parfaitement avec celles de la première Partie de mon travail.

III^e PARTIE.

ÉTHERS COMPOSÉS, ALCOOLS TERPÉNIQUES, CÉTONES NE CORRESPONDANT PAS IMMÉDIATEMENT A CES ALCOOLS.

Dans les deux premières Parties de ce travail, j'ai montré les relations qui existent entre les phénomènes spécifiques des deux principales phases de la végétation et les processus suivant lesquels les composés terpéniques se transforment dans la plante, lorsque ces composés terpéniques sont des terpènes, des éthers composés, des alcools et les aldéhydes correspondantes, ou bien des terpènes, des éthers composés, des alcools et les cétones correspondantes coexistant dans les huiles essentielles.

Je me propose maintenant d'étendre le problème au cas d'une huile essentielle, celle de *Pelargonium species*, qui renferme, en même temps que des éthers composés et deux alcools terpéniques, une cétone ne correspondant, d'une façon immédiate, à aucun de ces deux alcools.

GENÈSE DES CONSTITUANTS TERPÉNIQUES DE L'ESSENCE DE PELARGONIUM SPECIES.

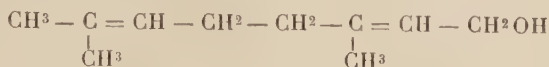
Modifications subies pendant la végétation.

COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ESSENCE DE PELARGONIUM SPECIES.

M. Gintl (¹), le premier, annonça la présence, dans

(¹) GINTL, *Jahresb. d. Chem.*, p. 941; 1879.

l'essence de géranium, d'un alcool, le géraninol,



découvert par M. Jacobsen ⁽¹⁾ dans l'essence de palma rosa.

Plus tard, MM. Bertram et Gildemeister démontrèrent que cet alcool existait dans les essences de géranium, non seulement à l'état libre, mais encore à l'état d'éthers composés parmi lesquels domine l'éther tiglique.

MM. Barbier et Bouveault ⁽²⁾ firent une étude approfondie de l'essence de géranium Bourbon et signalèrent dans cette essence : 1° une substance douée d'une odeur désagréable; 2° un alcool $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ qu'ils envisagèrent comme identique avec le linalol; 3° un mélange de deux cétones $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$ et $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$; 4° un produit bouillant à 115°-116° sous 10^{mm}, auquel, croyant à son individualité chimique, ils donnèrent le nom de *rhodinol*; 5° une autre fraction qui était constituée par des éthers des acides acétique, isobutyrique, valérianique, tiglique, et d'un acide bouillant à 250°; 6° enfin un éther oxyde et un produit cristallisé comparable au stéaroptère de l'essence de rose.

Peu de temps après, M. Monnet prit un brevet pour l'extraction du *rhodinol* et y indiqua que la fraction distillant entre 90° et 100° sous 10^{mm} de pression renfermait une cétone identique à celle de l'essence de menthe indigène et possédant une odeur très pénétrante de menthe poivrée.

Pendant longtemps, l'existence d'un alcool répondant à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$ au nombre des constituants de l'essence de rose fut controversée; mais, depuis quelques années, les divers savants qui se sont occupés de la question

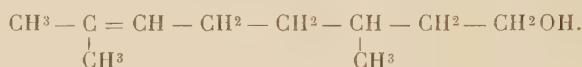
⁽¹⁾ JACOBSEN, *Ann. Chem.*, t. CLVII, p. 232.

⁽²⁾ BARBIER et BOUVEAULT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXVIII et CXIX.

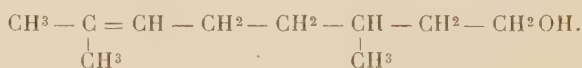
admettent la présence de ce composé dans les essences de géranium et de rose.

Tiemann et Schmidt ⁽¹⁾ considèrent cet alcool (appelé aujourd'hui *rhodinol* par MM. Barbier et Bouveault, *réuninol* par M. Hesse) comme identique avec le citronellol (alcool $C^{10}H^{20}O$ obtenu par hydrogénation du citronella), aldéhyde contenue dans l'essence de citronelle), mais existant dans l'essence de rose sous la modification gauche, et dans l'essence de géranium à l'état de mélange des deux isomères droit et gauche, ce dernier en quantité prédominante.

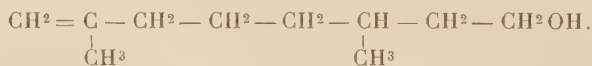
Les deux savants allemands ont été conduits à lui attribuer la constitution suivante :



MM. Barbier et Bouveault ⁽²⁾ voient, au contraire, une différence chimique entre le rhodinol et le citronellol. Ils assignent au rhodinol la formule



adoptée d'ailleurs par MM. Tiemann et Schmidt, mais ils admettent pour le citronellol une formule de structure différente qui serait, d'après MM. Barbier et Leser ⁽³⁾,



Enfin, M. Naschold ⁽⁴⁾ pense se trouver en présence

⁽¹⁾ TIEMANN et SCHMIDT, *D. chem. G.*, t. XXIX et XXX.

⁽²⁾ BARBIER et BOUVEAULT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXII, p. 674, 795.

⁽³⁾ BARBIER et LESER, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIV, p. 1308.

⁽⁴⁾ NASCHOLD, *Inaug. Dissert.*, Göttingen, 1896.

d'un alcool secondaire ou tertiaire et s'arrête provisoirement à la constitution



MM. J. Dupont et Guerlain ⁽¹⁾ ayant montré que l'essence de rose de France contient un éther fortement lévogyre jouant, au point de vue du parfum, un rôle considérable, je m'étais demandé s'il n'en était pas de même de l'essence de géranium et je recherchai si cette essence, comme celle de rose, renfermait des éthers actifs sur la lumière polarisée ⁽²⁾. Je constatai, dans tous les cas, un abaissement très sensible du pouvoir lévogyre par saponification des éthers et reconnus que la portion la plus volatile avec la vapeur d'eau était à la fois la plus fine, la plus active et celle dont le pouvoir rotatoire subissait l'abaissement le plus sensible par traitement au moyen de la potasse alcoolique.

Le pouvoir rotatoire de l'essence de palma rosa ne fut pas modifié en soumettant l'huile essentielle à l'ébullition avec la potasse alcoolique, ce qui montre que cette essence ne renferme pas d'éthers du citronellol et vient à l'appui du fait annoncé depuis par les chimistes de MM. Schimmel et Cie ⁽³⁾ que le citronellol ne fait pas partie constituante de l'huile essentielle de palma rosa.

En 1897, époque à laquelle je publiai mes recherches sur l'essence de géranium, je pensais que l'abaissement de pouvoir rotatoire que subit cette essence par ébullition avec la potasse alcoolique était dû à la saponification d'un éther lévogyre. J'ai pu constater depuis que cette va-

(1) DUPONT et GUERLAIN, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIII, p. 700.

(2) CHARABOT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XVII, p. 489.

(3) SCHIMMEL, *Bull. semestriel*, octobre 1898, p. 61.

riation provient notamment de l'élimination d'acides actifs et en partie cependant à la présence de l'éther actif que j'avais signalé déjà.

MM. Jeancard et Satie (1) ont dosé les acides libres dans l'essence de géranium et en ont trouvé des proportions assez notables. En mesurant le pouvoir rotatoire d'un produit indigène avant neutralisation des acides, après neutralisation et après saponification des éthers, j'ai trouvé les nombres : $-10^{\circ}28'$, -7° , $-5^{\circ}36'$.

COMPOSITION DE L'ESSENCE DE PELARGONIUM SPECIES A DIVERS STADES DE DÉVELOPPEMENT DE LA PLANTE.

Les produits sur lesquels a porté mon étude ont été récoltés dans le Midi de la France. Les plantes qui ont servi à leur préparation n'avaient atteint leur maturité complète que vers le 15 septembre.

Un premier échantillon a été préparé, le 18 juillet, avec des plantes vertes. Le rendement a été de 0,0623 pour 100.

Le 21 août, des plantes encore vertes, coupées dans le même champ, ont fourni un second échantillon d'huile essentielle, avec un rendement de 0,0480 pour 100.

Les deux produits ainsi préparés possédaient les constantes physiques suivantes :

	Densité à 15°.	Pouvoir rotatoire ($l = 100^{\text{mm}}$).
Produit récolté le 18 juillet.....	0,897	-10°
» le 21 août.....	0,899	$-10^{\circ}16'$

La densité et le pouvoir rotatoire augmentent donc pendant la végétation.

Acides libres. — A $2^{\text{gr}}-3^{\text{gr}}$ d'huile essentielle, on ajoute 20^{cc} d'alcool et 10^{cc} de potasse alcoolique demi-normale.

(1) JEANCARD et SATIE, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIII, p. 37.

Au bout de deux minutes, on précipite l'essence par addition d'eau et l'on titre l'excès de potasse au moyen d'une solution demi-normale d'acide sulfurique. Voici les résultats que j'ai obtenus en opérant ainsi :

	Produit récolté	
	le 18 juillet.	le 21 août.
Poids d'essence.....	2 ^{gr} ,934	2 ^{gr} ,932
Potasse employée.....	4 ^{cc} ,6	4 ^{cc} ,3
Coefficient de saturation (1).	43,8	41,0

On voit que *l'acidité diminue pendant la maturation de la plante.*

Éthers. — Il conviendra ici de retrancher du coefficient de saponification trouvé, le coefficient de saturation des acides; c'est seulement la différence entre ces deux nombres qui correspond à la teneur vraie en éthers :

Produit récolté le 18 juillet.

	I.	II.	Moyenne.
Poids d'essence.....	2 ^{gr} ,750	2 ^{gr} ,848	»
Potasse demi-normale consommée.....	5 ^{cc} ,6	5 ^{cc} ,9	»
Coefficient de saponification total	57,1	58	57,5
Coefficient de saponification des éthers.....	»	»	13,7
Éthers (calculés en acétate de géranyle).....	»	»	4,8 %
Éthers (calculés en tiglate de géranyle).....	»	»	5,8 %
Alcools combinés (calculés en C ¹⁰ H ¹⁸ O).....	»	»	3,8 %

(1) J'appellerai ainsi le nombre de milligrammes de potasse KOH nécessaires pour neutraliser 1^{gr} d'huile essentielle.

Produit récolté le 21 août

	I	II.	Moyenne
Poids d'essence	2 ^{gr} , 328	3 ^{gr} , 170	»
Potasse demi-normale consommée.....	5 ^{cc} , 4	7 ^{cc} , 3	»
Coefficient de saponification total	64,8	64,5	64,6
Coefficient de saponification des éthers.....	»	»	23,6
Éthers (calculés en acétate de géranyle).....	»	»	8,3 %
Éthers (calculés en tiglate de géranyle).....	»	»	10,0 %
Alcools combinés (calculés en C ¹⁰ H ¹⁸ O).....	»	»	7,8 %

Ces analyses montrent que, *comme dans tous les cas passés en revue dans ce qui précède, l'essence de géranium s'enrichit en éthers pendant la végétation et au fur et à mesure que la proportion des acides libres diminue.*

Il était intéressant de rechercher ce que devient le pouvoir rotatoire de l'essence lorsqu'on neutralise les acides et saponifie les éthers.

A cet effet, les deux produits ont été soumis à l'ébullition avec la potasse alcoolique, puis entraînés par un courant de vapeur d'eau :

	Pouvoir rotatoire final.	Abaissement.
Produit (I).....	— 5° 28'	4° 32'
» (II).....	— 6° 34'	3° 42'

L'abaissement du pouvoir rotatoire est d'autant plus élevé que la végétation est plus avancée.

Alcools (géraniol et citronellol). — Le dosage des alcools par acétylation et saponification successives m'a fourni les résultats que voici :

Produit récolté le 18 juillet.

	1 ^{re} acéty- lation.	2 ^e acéty- lation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée.....	2 ^{gr} , 567	3 ^{gr} , 312	»
Potasse demi-normale consom- mée.....	19 ^{cc} , 2	23 ^{cc} , 9	»
Coefficient de saponification du produit acétylé.....	209,4	208,3	208,8
Teneur en éther du produit acétylé.....	»	»	73,1 ⁰ / ₀
Alcool libre dans l'essence pri- mitive.....	»	»	64,0 ⁰ / ₀
Alcool total.....	»	»	67,8 ⁰ / ₀

Produit récolté le 21 août.

	1 ^{re} acéty- lation.	2 ^e acéty- lation.	Moyenne.
Poids d'essence acétylée.....	2 ^{gr} , 322	3 ^{gr} , 111	»
Potasse demi-normale consom- mée.....	17 ^{cc} , 8	23 ^{cc} , 6	»
Coefficient de saponification du produit acétylé.....	214,6	212,4	213,5
Teneur en éther du produit acétylé.....	»	»	74,7
Alcool libre dans l'essence pri- mitive.....	»	»	62,1 ⁰ / ₀
Alcool total.....	»	»	68,6 ⁰ / ₀

On voit que, pendant la végétation, la proportion d'alcool total augmente légèrement et la quantité d'alcool libre diminue, mais moins rapidement que ne le comporte l'augmentation des éthers, de sorte que, au cours de l'éthérification, qui s'effectue ici sans déshydratation, une petite quantité d'alcool prend naissance.

Extraction et examen des portions alcooliques. — Pour extraire les portions alcooliques des essences de géranium, j'ai appliqué la méthode de M. Haller. Le mode opératoire auquel je me suis arrêté est un peu différent

de celui qu'ont proposé MM. Erdmann et Huth (¹). En voici la description : On chauffe au bain-marie, en agitant de temps à autre, jusqu'à ce qu'on obtienne une masse à peu près homogène :

Essence saponifiée.....	100 parties
Anhydride phtalique pulvérisé...	70 parties

Cette opération doit durer environ quarante-cinq minutes. Les sels alcalins des éthers phtaliques acides du géraniol et du citronellol sont solubles dans les alcalis étendus et insolubles dans les alcalis concentrés. En traitant le produit de la réaction par une lessive concentrée de soude, on élimine l'anhydride phtalique en excès qui se dissout en passant à l'état de phtalate de sodium, tandis que les savons de soude des éthers phtaliques se précipitent sous la forme d'une huile épaisse qu'on décante et qu'on additionne d'eau. Les savons se dissolvent, tandis que les parties de l'huile essentielle non combinées avec l'anhydride phtalique surnagent. On les élimine par un ou deux lavages à l'éther. A la liqueur aqueuse limpide on ajoute une lessive de soude concentrée de façon à précipiter les éthers phtaliques acides sous forme de savons de soude, on recueille l'huile qui se réunit à la surface du liquide, on la dissout dans l'alcool, on ajoute un peu de soude et l'on chauffe le tout au bain-marie pendant une demi-heure.

Les alcools mis en liberté sont précipités par l'eau et purifiés par entraînement à la vapeur.

En opérant ainsi sur 15^{gr} de chacune des deux essences saponifiées, j'ai obtenu :

	Poids des alcools extraits.	Pouvoir rotatoire ($l = 100^{\text{mm}}$).
Produit récolté le 18 juillet....	7 ^{gr} ,5	— 1° 32'
» le 21 août.	7 ^{gr} ,2	— 2° 12'

(¹) ERDMANN et HUTH, *J. prakt. Chem.*, (2), t. LVI, p. 1.

La portion alcoolique de l'essence de géranium étant constituée presque exclusivement par un mélange de géraniol, qui est inactif, et d'un alcool $C^{10}H^{20}O$ (citronellol), qui est lévogyre, le produit le plus fortement actif devait aussi être le plus riche en citronellol.

Pour éliminer les causes d'erreur pouvant être dues à la présence de petites quantités d'impuretés, j'ai recommencé l'extraction des alcools en opérant en solution benzénique. Les portions alcooliques isolées possédaient les pouvoirs rotatoires suivants :

Celle du produit récolté le 18 juillet	— $1^{\circ}30'$
» le 21 août	— $2^{\circ}16'$

nombres sensiblement les mêmes que ceux obtenus à la suite de l'opération précédente.

Tiemann et Schmidt (¹) ont indiqué une méthode permettant d'isoler le citronellol d'un mélange de cet alcool avec le géraniol. Cette méthode consiste à traiter, à 200° , le mélange alcoolique par l'anhydride phtalique; le géraniol est déshydraté et le citronellol transformé en éther phtalique acide. Je l'ai appliquée aux portions alcooliques des deux essences de géranium en vue de vérifier si le rapport entre la proportion de citronellol et celle de géraniol varie, pendant la végétation, comme paraissent l'indiquer les pouvoirs rotatoires de ces portions alcooliques.

Je suis parti de 7^{gr} de chacun des deux mélanges alcooliques, j'ai éliminé une partie du géraniol en passant par l'intermédiaire de la combinaison solide que donne ce composé avec le chlorure de calcium. Les résidus ont été ensuite chauffés à 200° avec leurs poids d'anhydride phtalique. Le produit de la réaction a été additionné de soude concentrée pour dissoudre l'excès d'anhydride phtalique et l'acide phtalique formé au cours de la réac-

(¹) TIEMANN et SCHMIDT, *D. chem. G.*, t. XXIX, p. 903.

tion. Le savon de soude du phthalate acide de citronellyle et les terpènes, qui sont insolubles dans ces conditions, ont été décantés, puis traités par l'eau. La liqueur a été ensuite épuisée au moyen de l'éther, le phthalate de citronellyle précipité, puis saponifié.

En opérant exactement de la même façon sur les deux produits, j'ai obtenu :

Avec l'essence récoltée le 18 juillet. .	1 ^{er} , 23 de citronellol
» le 21 août . . .	1 ^{er} , 97 »

Je déduis de ces diverses observations que la proportion du citronellol par rapport à celle du géraniol augmente pendant la végétation.

Menthone. — Le dosage de la menthone peut être effectué ici comme il a été indiqué précédemment, à propos de l'étude de la genèse des composés du groupe du menthol. Les résultats obtenus, qui sont exacts lorsqu'on opère sur l'essence de menthè, sont beaucoup trop faibles dans le cas qui m'occupe en ce moment, sans doute à cause de la destruction d'une certaine quantité de géraniol. Toutefois, la méthode est suffisante pour le but que je poursuis et qui consiste simplement à rechercher quelle est, parmi les deux substances étudiées, celle qui renferme le plus de menthone, à condition, bien entendu, d'opérer exactement dans les mêmes conditions.

J'indique ci-dessous les résultats de mes analyses :

	Essence récoltée	
	le 18 juillet.	le 21 août.
Poids d'essence hydrogénée et acétylée.....	1 ^{er} , 97,4	3 ^{er} , 131
Potasse demi-normale consommée...	14 ^{cc} , 6	23 ^{cc} , 45
Coefficient de saponification (nouveau).....	207, 1	209, 7
Coefficient de saponification (ancien).....	208, 8	213, 5
Menthone.....	»	»

Ces nombres, sans signification absolue, montrent cependant que les échantillons examinés, qui avaient été préparés avec des plantes vertes, ne renfermaient pas ou, plutôt, ne pouvaient contenir que de faibles quantités de menthone. En présence de résultats semblables, il était nécessaire d'appliquer la même méthode de dosage à un produit provenant de la même récolte, mais préparé après la floraison et la maturation complète des plantes. J'ai obtenu alors les résultats que voici :

Poids d'essence hydrogénée et acétylée.....	1 ^{er} , 476
Potasse demi-normale consommée.....	10 ^{cc} , 5
Coefficient de saponification.....	200
Coeff. de sap. corresp. à la menthone.....	13, 1
Menthone.....	3, 6 %

Ces nombres permettent de conclure que, dans ce cas encore, *le constituant cétonique prend naissance principalement à l'époque où la plante possède la plus grande activité respiratoire*. Le résultat est donc le même que lorsqu'il s'agit de cétones ou d'aldéhydes existant dans la plante considérée, à côté des alcools correspondants ou bien succédant à ces alcools au cours de la végétation.

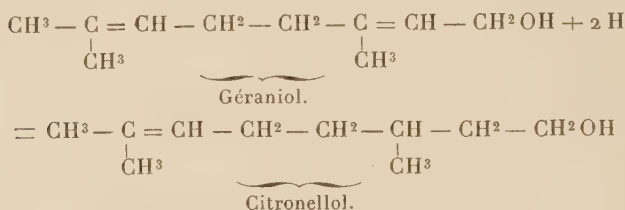
Conclusions.

Les faits que je viens d'établir étant connus, il convient de les envisager dans leur ensemble et parallèlement avec les relations qui existent entre les divers composés terpéniques dont j'ai eu, dans ce Chapitre, à étudier les variations.

A mesure que la plante mûrit, la proportion des acides libres diminue et celle des éthers augmente rapidement; ce sont là, d'ailleurs, des observations tout à fait générales qui montrent bien que les éthers prennent naissance par l'action des acides sur les alcools.

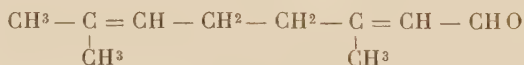
Quant à la portion alcoolique de l'essence, elle s'enri-

chit en citronellol. Peut-on en conclure que cet enrichissement s'effectue aux dépens du géraniol? Cela me paraîtrait encore téméraire. Toutefois, cette transformation du géraniol en citronellol, d'après l'équation

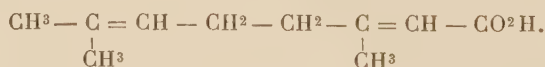


paraît assez vraisemblable, d'autant plus qu'elle s'effectuerait dans les parties vertes de la plante qui, on le sait, constituent des milieux très réducteurs. Cette hypothèse concorderait donc à la fois avec les observations d'ordre chimique que j'ai faites, et avec les données physiologiques que nous possédons. D'ailleurs, le passage du géraniol au citronellol a pu être réalisé *in vitro*, de la façon suivante :

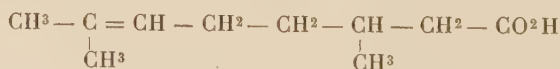
Le géraniol donne, par oxydation, du citral



d'où l'on passe facilement à l'acide gérannique,

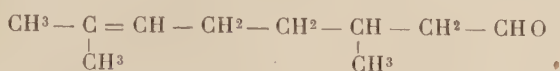


Cet acide, traité par le sodium en solution amylique, fixe directement, d'après Tiemann (1), deux atomes d'hydrogène pour se convertir en acide citronellique



(1) TIEMANN, *D. chem. G.*, t. XXXI, p. 2899.

dont le sel de calcium, par distillation sèche avec du formiate de calcium, se transforme en citronellal



donnant du citronellol par hydrogénation.

Cette série de transformations montre la possibilité de saturer la double liaison qui différencie le géraniol du citronellol.

Enfin, les relations existant entre les composés de la série du menthol et ceux du groupe du citronellol, relations que je vais exposer, permettent de concevoir la formation de la menthone aux dépens du citronellol :

I. M. Wallach ⁽¹⁾ a réalisé, comme je vais l'indiquer, la transformation de la menthone en un composé ayant la même formule de constitution que le citronellol.

En faisant agir l'anhydride phosphorique sur la menthonoxime gauche à la température de 10°, on obtient le menthonitrile $\text{C}^9\text{H}^{17}\text{CAz}$. Ce corps prend naissance avec un meilleur rendement lorsqu'on distille la base $\text{C}^{20}\text{H}^{35}\text{ClAz}^2$ qui se prépare de la façon suivante : On traite le perchlorure de phosphore par l'isomenthonoxime en solution dans le chloroforme; après distillation de l'oxychlorure de phosphore formé, on obtient une masse cristalline soluble dans l'acide chlorhydrique qui, par l'action de l'ammoniaque, fournit une base $\text{C}^{20}\text{H}^{35}\text{ClAz}^2$ fusible à 59-60°. Distillée, cette base se dédouble en acide chlorhydrique et menthonitrile, d'après l'équation

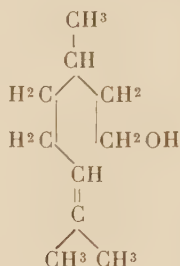


Le nitrile se forme encore dans l'ébullition prolongée de l'oxime au réfrigérant à reflux.

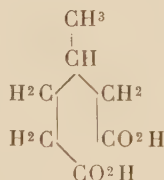
Réduit par le sodium en présence d'alcool absolu, le menthonitrile donne un mélange de deux bases, l'une

(1) WALLACH, *Ann. Chem.*, t. CCLXXVII, p. 154.

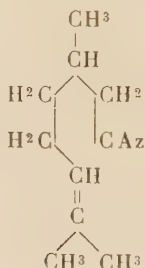
d'elles possède la formule $C^{10}H^{19}AzH^2$, comme la menthylamine, mais elle en diffère sensiblement par ses propriétés. M. Wallach la nomme *menthonylamine* ou *menthylamine aliphatique*. Celle-ci, sous l'action de l'acide nitreux, donne un isomère du menthol, le *menthocitronellol*, à chaîne ouverte, dont la formule est identique à celle du citronellol :



En effet, le menthonitrile fournit par saponification l'acide menthonénique $C^9H^{17}CO^2H$, qui, par oxydation au moyen du permanganate, donne un acide bibasique identique avec l'acide β -méthyladipique :



Il en résulte donc, pour le menthonitrile, la formule



et, pour le menthocytronellol, la formule indiquée plus haut.

Il semble donc que la rupture de la chaîne hexaméthylénique du menthol ait pour conséquence la formation de dérivés de la série citronellique. J'ai signalé cette transformation pour mettre en évidence les relations étroites qui existent entre les composés de la série du menthol et le citronellol.

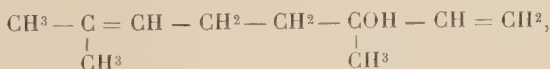
II. MM. Barbier et Bouveault (1) ont trouvé de la menthone parmi les produits d'oxydation du citronellol.

Ce fait, rapproché de mes observations sur les tendances que possèdent les composés terpéniques à s'oxyder dans la plante, contribue à montrer que la menthone prend naissance, dans *Pelargonium species*, par oxydation du citronellol; d'autant plus que la cétone en question se forme surtout lors de la floraison, époque à laquelle la quantité d'oxygène fixée par les tissus devient notable.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Je crois utile, pour terminer cet exposé, de résumer les principaux résultats de mes recherches sur la genèse des composés terpéniques dans les végétaux.

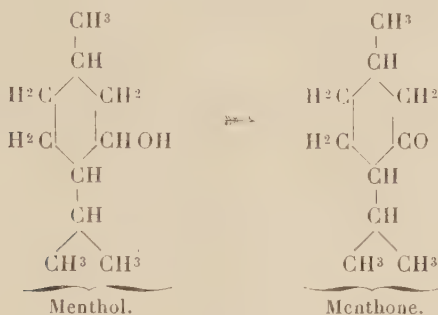
Dans la première Partie j'ai suivi les modifications que subissent les composés appartenant au groupe du linalol dans un même organe, au fur et à mesure de la végétation, et lors de leur cheminement à travers les diverses parties de la plante. J'ai montré que le linalol,



(1) BARBIER et BOUVEAULT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXII, p. 674 et 795.

secondaires les lois que j'ai établies se rapportant à des alcools susceptibles de donner des aldéhydes par oxydation.

Les éthers composés prennent naissance, dans les parties vertes du végétal, par voie de déshydratation portant sur le système alcool-acide. Lorsque le menthol et ses éthers abandonnent la feuille pour se rendre dans la fleur, on voit ces composés devenir moins abondants et faire place à la menthone :



La formation de cette cétone par oxydation du menthol a donc lieu notamment dans les fleurs, où l'énergie des oxydations internes a été mise hors de doute par l'étude du phénomène de respiration ⁽¹⁾.

Ce mécanisme de transformation concorde avec le fait suivant que j'ai observé : lorsque les organes de reproduction de la menthe s'atrophient sous l'influence d'une piqûre d'insecte, on voit en même temps disparaître la majeure partie de la menthone.

J'ai été ainsi amené à généraliser mes conclusions qui peuvent se résumer de la façon suivante :

1° Pendant la période d'assimilation active, ou plutôt dans les organes où l'action chlorophyllienne est prédominante, on voit les alcools terpéniques prendre naissance pour se convertir ensuite en éthers et aussi, lorsqu'ils

(1) CURTEL, *loc. cit.*

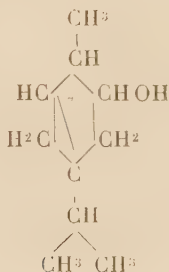
sont susceptibles de se déshydrater facilement, en terpènes. Le phénomène de chlorovaporisation possède, avec celui que je viens de signaler, des relations de cause à effet.

2° Dans les organes où l'énergie respiratoire l'emporte sur l'assimilation, les alcools et leurs éthers se transforment en aldéhydes ou en cétones correspondantes par voie d'oxydation.

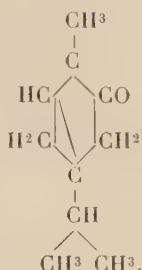
Si ces principes sont généraux, en étudiant les essences extraites d'une plante vivace : 1° après une longue période de végétation lente; 2° immédiatement après une période de végétation très active, on devait constater les résultats suivants, à condition toutefois que la plante élaborât encore des quantités sensibles de composés terpéniques dans cette deuxième phase. Après la période de végétation lente, les alcools devaient se transformer, d'abord en éthers, puis, par oxydation, en cétones; pendant la végétation active, des alcools devaient se former à nouveau, mais alors la résultante entre les phénomènes d'assimilation et de respiration étant plus sensiblement en faveur de l'assimilation que, dans la phase précédente, la proportion d'alcool convertie en cétone devait être moindre.

En étudiant deux essences d'*Artemisia absinthium* préparées à des époques convenablement choisies, j'ai obtenu des résultats concordant d'une façon absolue avec ces prévisions.

La quantité de thuyol,

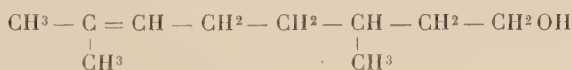


s'est accrue plus rapidement que la quantité de thuyone,



Jusque-là, je ne m'étais occupé que des composés terpéniques suivants : alcools (et leurs éthers), aldéhydes ou cétones correspondantes coexistant dans les végétaux; dans la troisième Partie de mon Travail, j'ai traité le cas d'une huile essentielle, celle de *Pelargonium species*, renfermant, en même temps que des éthers composés et deux alcools terpéniques, une cétone ne correspondant immédiatement à aucun de ces alcools, mais possédant avec l'un d'eux d'étroites relations.

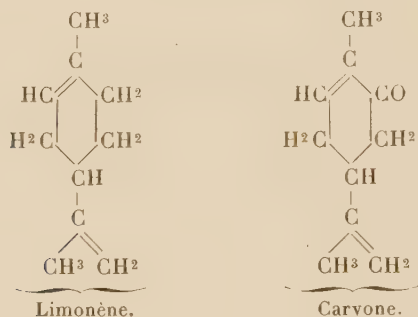
Les éthers se forment au cours de la végétation comme dans tous les autres cas étudiés. La proportion de l'un des alcools, le citronellol,



augmente pendant la végétation. Cet alcool peut d'ailleurs être obtenu *in vitro* en partant de l'autre alcool, le géraniol $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$. Quant à la cétone, elle est identique à celle que l'on rencontre dans l'essence de menthe et se forme surtout à l'approche de la floraison; MM. Barbier et Bouveault l'ont, d'ailleurs, obtenue par oxydation de l'alcool $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$ contenu dans l'essence de géranium.

Ainsi, le fait que les aldéhydes et les cétones prennent naissance notamment dans les organes susceptibles de

fixer énergiquement l'oxygène apparaît avec une généralité suffisante. Je citerai encore, à l'appui de cette thèse, une intéressante observation faite par les chimistes de MM. Schimmel et C^{ie} ⁽¹⁾ sur l'huile essentielle de *Carum carvi* L. Cette huile essentielle renferme notamment : un terpène C¹⁰H¹⁶, le *limonène*, et une cétone C¹⁰H¹⁴O, la *carvone*



La carvone peut d'ailleurs facilement s'obtenir en partant du limonène.

Une huile essentielle extraite de plantes systématiquement privées de leurs inflorescences ne renfermait ni limonène ni carvone; une essence provenant de plantes en fleurs contenait des proportions notables de limonène et déjà une certaine quantité de carvone; enfin, dans une huile essentielle retirée de plantes à un degré de développement très avancé, c'était la carvone qui dominait.

En résumé, mes recherches ont mis en lumière : d'une part, la nature des principales transformations que subissent les composés terpéniques au cours de la végétation et au fur et à mesure que ces composés émigrent dans les divers organes de la plante; d'autre part, les liens qui rattachent certains phénomènes physiologiques à ces transformations chimiques.

(¹) SCHIMMEL, *Bull. semestriel*, p. 24; oct. 1896.

Il sera donc possible, désormais, d'aborder d'autres problèmes, aussi séduisants par leur portée philosophique que par les applications qui pourront en découler. Parmi ces problèmes, il en est un auquel je m'efforcerai d'apporter une solution, je veux parler de celui qui consiste à modifier dans un sens déterminé la composition des huiles essentielles, en fournissant à la plante les matériaux nécessaires au développement des organes où s'élabore le principe dont on désire favoriser la formation.

Vu et approuvé :

Paris, le 5 avril 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 5 avril 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Applications de la polarimétrie à l'étude de la composition des mélanges.

Vu et approuvé :

Paris, le 5 avril 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 5 avril 1900.

LE VICE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GREARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
28615 Quai des Grands-Augustins, 55.
